

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2013/2014

Otimização de um reator à escala laboratorial para sorção de óleos e gorduras em granulados de cortiça

ANDREIA GONÇALVES MARTINS

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE

Presidente do Júri: Manuel Fernando Ribeiro Pereira

(Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Orientador académico: Cidália Maria de Sousa Botelho

(Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Química da Faculdade de
Engenharia da Universidade do Porto)

Supervisora : Ariana Maciel Abranches Pintor

(Programa Doutoral em Engenharia do Ambiente do Departamento de Engenharia
Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto)

(julho 2014)

“ É muito importante lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota. ” (Theodore Roosevelt)

Agradecimentos

Inicialmente, gostaria de agradecer às pessoas e instituições sem as quais a realização deste trabalho não teria sido possível:

À professora Cidália Botelho pela orientação e ajuda e pelo precioso acompanhamento prestado na realização deste trabalho.

À Engenheira Ariana Pintor também pela orientação, ajuda e compreensão. Por todas as horas de laboratório e os ensinamentos adquiridos ao longo da realização desta dissertação.

À faculdade e em especial ao laboratório por todo o material e equipamento disponibilizado, sem o qual não seria possível a realização de todo o trabalho experimental. E ainda, aos colegas de laboratório, pela ajuda prestada de uma forma ou de outra.

À Corticeira Amorim pela cedência dos grânulos de cortiça e à Sovena Portugal pela cedência do efluente utilizado neste trabalho.

Por último, mas não menos importantes, gostaria de agradecer a todos os que me apoiaram mais a nível pessoal:

Aos meus pais pelo apoio incondicional, pelas condições oferecidas e por tudo o que por mim fizeram. À minha irmã pelos momentos de alegria.

Ao Diogo por todo o amor, apoio, conselhos e por estar sempre quando necessário.

À Carla e à Patrícia por toda a amizade, convivência, companheirismo e ajuda prestada durante todo este longo percurso.

E a todos os colegas e amigos que de uma forma ou de outra se preocuparam e me incentivaram na realização deste percurso.

Resumo

O grande desenvolvimento industrial, principalmente nas indústrias metalúrgica, petroquímica e de transportes, fez com que a produção de emulsões de óleo-em-água ou água-em-óleo tenha assumido um papel cada vez mais nocivo na poluição de cursos e reservatórios de água. Para minimizar os prejuízos ao meio ambiente aquático vários tratamentos têm sido desenvolvidos, de forma a melhorar os tratamentos convencionais que têm vindo a revelar-se ineficazes. Devido às suas características hidrofóbicas, a cortiça tem sido recentemente alvo de estudos com vista à sua utilização como sorvente, numa metodologia alternativa de tratamento de águas residuais contendo óleos e gorduras. O presente estudo teve como objetivo fazer a otimização de um reator perfeitamente agitado para sorção de óleos e gorduras por grânulos de cortiça.

Foram caracterizados dois efluentes reais, em termos de pH, concentração de O&G, carência química de oxigénio (CQO), condutividade, carbono orgânico total (COT) e alguns aniões e catiões. Foram ainda realizados alguns estudos de sorção, com ambos os efluentes, usando grânulos de cortiça.

Com um efluente preparado sinteticamente fizeram-se os principais estudos de sorção em contínuo. Determinou-se a isotérmica de equilíbrio, a cinética de sorção e estudou-se o processo em reator perfeitamente agitado, com diferentes condições experimentais. Para a isotérmica de equilíbrio fez-se um ajuste com um modelo linear (obtendo-se um $K_p = 6,5 \pm 0,3 \text{ L.g}^{-1}$) e com o modelo de Freundlich (obtendo-se um $K_F = 6 \pm 3 \text{ mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$). À cinética de sorção ajustou-se um modelo de pseudo-segunda-ordem e um modelo de transferência de massa. Apesar do bom ajuste de ambos os modelos, o modelo de pseudo-segunda-ordem é o que se ajusta melhor. Como principais variáveis para o modelo de pseudo-segunda-ordem temos $k = 0,072 \pm 0,012 \text{ g.mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ e $q_{eq} = 49 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$ e para o modelo de transferência de massa $q_0 = 1041 \text{ mg.g}^{-1}$, $\xi_m = 21,39$, $\tau_f = 2193 \pm 331 \text{ s}$ e $K_f = (3,6 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Concluiu-se que o equilíbrio foi atingido ao fim de 2 horas de experiência.

Foram realizadas 6 experiências num reator cilíndrico de 1,5 L em modo contínuo, sendo que duas delas foram brancos (com e sem adição de sabão na emulsão). Através dos brancos, concluiu-se que apenas com uma emulsão na presença de sabão foi possível manter o reator com boas condições de agitação (reator perfeitamente agitado) e assim modelar uma entrada em degrau e calcular o tempo de residência, $\tau = 2,91 \pm 0,09 \text{ h}$. As

condições das experiências foram variadas, nomeadamente na presença de sabões na emulsão, a influência da dosagem de cortiça e ainda da velocidade de agitação. De entre as experiências em contínuo no RPA, a que obteve melhores resultados foi com uma dosagem de $3,4 \text{ g.L}^{-1}$ de cortiça no interior do reator, e com uma emulsão de alimentação preparada com 0,2 M de NaCl, 60% de sabão e 40% de óleo, a pH 2 e com uma velocidade de aproximadamente 250 rpm. Nesta experiência pôde-se fazer um ajuste linear para a evolução da concentração de saída durante as 32 h de operação, e ainda se pôde calcular a evolução da quantidade sorvida com o tempo, obtendo-se a equação $q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 21,73.t(h)$. Concluiu-se que até 8 horas de experiência foi possível operar com uma concentração de O&G à saída inferior ao VLE, e a quantidade sorvida ao final deste período foi de $192 \pm 8 \text{ mg.g}^{-1}$. A quantidade de efluente sintético tratada que respeitava o VLE foi de 4,8 L nesta experiência.

Abstract

The major industrial development, particularly within the metallurgical, petrochemical and transport industries, has made the production of oil-in-water or water-in-oil emulsions to assume an increasingly harmful role in the pollution of water streams and reservoirs. In order to minimize the impact of the damage on the aquatic environment, several treatments have been developed in order to improve upon of the conventional ones, which have been proven ineffective. Due to its hydrophobic features, cork has been the object of recent studies regarding its use as sorbent in an alternative methodology for treating wastewaters with oil and grease. The present study aimed at an optimization of a continuous stirred-tank reactor model for sorption of oil and grease by cork granules.

Two real wastewaters were characterized according to as pH, concentration of O&G, chemical oxygen demand (COD), conductivity, total organic carbon (TOC) and some anions and cations. A study of sorption onto cork granules was also carried out in both samples.

The main studies involved a synthetically prepared wastewater, and included the determination of isothermal equilibria, kinetics and sorption on a continuous stirred-tank reactor, at varied experimental conditions. For the isothermal equilibria, it was possible to fit to the experimental data a linear model (obtaining a partition coefficient $K_p = 6.5 \pm 0.3 \text{ L.mg}^{-1}$) and the Freundlich model (obtaining a $K_F = 5.8 \pm 2.6 \text{ mg}^{(1-1/n)}. \text{L}^{1/n}.\text{g}^{-1}$). Sorption kinetics were modelled by a pseudo-second-order equation and a mass transfer model. Both had a good fit but graphically the model of pseudo-second-order presents a better adjustment. However, the model of mass transfer, as it is based on theoretical concepts related to the occurrence of a film around the sorbent particle, may be considered more correct. The main variables obtained for the pseudo-second-order model were $k = 0.072 \pm 0.012 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ and $q_{eq} = 49 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$ and for the mass transfer model were $q_0 = 1041 \text{ mg.g}^{-1}$, $\xi_m = 21.39$, $\tau_f = 2193 \pm 331 \text{ s}$ and $K_f = (3.6 \pm 0.6) \times 10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$. Equilibrium is reached at the end of 2 hours of experiment.

Six experiments were performed in a 1.5 L cylindrical reactor, in continuous mode, two of which were controls (with and without addition of soap in the emulsion). Through the controls, it was concluded that only an emulsion in the presence of soap could keep the reactor with good stirring conditions (continuous stirred-tank reactor) and thus model a

step input and calculate the residence time, $\tau = 2.91 \pm 0.09 \text{ h}$. The conditions of the experiments were varied, especially regarding the presence of soap in the emulsion, the influence of the cork dosage and also the speed of agitation. Among the CSTR experiments, the best results were obtained with a dosage of 3.4 g.L^{-1} of cork inside the reactor, and a feed emulsion prepared with 0.2 M NaCl , 60% of soap and 40% of oil at pH 2, at a speed of about 250 rpm. In this experiment, it was possible to make a linear fit to the evolution of the output concentration during the 32 hours of operation. It was also possible to calculate the evolution of the amount sorbed over time, yielding the equation $q (\text{mg.g}^{-1}) = 21,73.t(\text{h})$. It was concluded that, up to 8 hours of experiment, it was possible to operate with a concentration of O&G lower than the maximum discharge limit. The amount sorbed at the end of this period was $192 \pm 8 \text{ mg.g}^{-1}$. The amount of synthetic effluent treated in accordance with the discharge limit value, was 4.8 L in this experiment.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Motivação e relevância	1
1.2.	Objetivos	2
1.3.	Organização da tese	2
1.4.	Águas residuais contendo O&G	2
1.4.1.	Tipos de O&G	3
1.4.2.	Fontes de O&G	4
1.4.3.	Tratamento de águas residuais contendo O&G	5
1.5.	Tratamento de águas residuais contendo óleos e gorduras por sorção	10
1.5.1.	Tipos e características de sorventes	10
1.5.2.	Dessorção/Recuperação	12
1.5.3.	Tratamento em coluna e em RPA	13
1.6.	Cortiça	15
1.6.1.	Descrição, propriedades e usos	15
1.6.2.	A cortiça como bioissorvente	17
1.7.	Caso de estudo	18
2.	Materiais e Métodos	20
2.1.	Materiais	20
2.2.	Métodos	21
2.2.1.	Instalação do reator perfeitamente agitado (RPA)	21
2.2.2.	Isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção	21
2.3.	Métodos analíticos	22
2.4.	Procedimento Experimental	23
2.4.1.	Caracterização dos efluentes reais	23
2.4.2.	Determinação da isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção	24
2.4.3.	Experiências em reator perfeitamente agitado (RPA)	25

3.	Resultados e Discussão.....	26
3.1.	Efluente Real.....	26
3.1.1.	Caracterização	26
3.1.2.	Ensaio de sorção	28
3.2.	Efluente sintético	29
3.2.1.	Isotérmica de equilíbrio	29
3.2.2.	Cinética de sorção.....	31
3.3.	Processo em contínuo – Reator Perfeitamente Agitado, RPA.....	35
3.3.1.	Experiência 1	35
3.3.2.	Branco.....	36
3.3.3.	Branco com sabões	37
3.3.4.	Experiência 2	39
3.3.5.	Experiência 3	40
3.3.6.	Experiência 4	42
4.	Conclusão	44
5.	Sugestões para trabalhos futuros	46
6.	Referências Bibliográficas.....	47

Índice de Figuras

Figura 1 - Estrutura celular da cortiça, microscópio eletrónico (Caetano 2010-2012). .	15
Figura 2 - Ensaios de sorção nas amostras com e sem ajuste da força iónica.	28
Figura 3 - Percentagem de remoção de O&G para as amostras sem e com ajuste da força iónica.	29
Figura 4 - Ajuste do modelo linear e de Freundlich à isotérmica de equilíbrio.	30
Figura 5 - Percentagem de remoção de O&G na isotérmica de equilíbrio.	31
Figura 6 - Representação dos dois modelos de ajuste da cinética.	33
Figura 7 - Representação da remoção de O&G ao longo da experiência.	34
Figura 8 - Concentrações de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, óleo, pH 6; Q= 10 ml.min ⁻¹ ; T= 25°C; m _{cortiça} = 6 g; V _{reator} =1,5 L).	35
Figura 9 - Concentrações à entrada e saída do reator sem cortiça (emulsão 0,2M NaCl, óleo, pH 6; Q= 10 ml.min ⁻¹ ; T= 25°C; V _{reator} = 1,5 L).	36
Figura 10 - - Concentrações à entrada e saída do reator sem cortiça (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; Q= 10 ml.min ⁻¹ e T= 25°C; V _{reator} =1,5 L).	37
Figura 11 - Representação da curva F de Danckwerts.	38
Figura 12 - Concentrações de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo; Q=10ml.min ⁻¹ ; pH=2; T=25°C e m _{cortiça} =1,5g; V _{reator} =1,5 L)	39
Figura 13 - Concentrações de O&G na entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; Q=10ml.min ⁻¹ ; T=25°C e m _{cortiça} =5,1g; V _{reator} =1,5 L).	40
Figura 14 – Quantidade sorvida na cortiça na experiência 3.	41
Figura 15 - Concentração de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; Q=10 ml.min ⁻¹ ; T=25°C; m _{cortiça} = 5,1g; v=500rpm; V _{reator} =1,5 L).	42
Figura 16 – Quantidade sorvida na cortiça na experiência 4.	43

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Resultados da análise elementar determinados por (Alves et al. 2012)	21
Tabela 2 - Caracterização dos efluentes: pH, condutividade, COD, CQO, principais iões e O&G.	26
Tabela 3 – Contribuição para a força iónica dos principais iões.	28
Tabela 4 - Principais parâmetros do modelo de transferência de massa.	34

Abreviaturas

Símbolo	Significado
TH	Água residual recolhida do tanque de homogeneização
C	Água residual recolhida na saída de efluente da linha de ceras
COT	Carbono orgânico total
CQO	Carência química de oxigénio
EC	Eletrocoagulação
FTIR	Espectrofotometria de Infravermelhos por Transformada de Fourier
FAD	Flutuação por ar dissolvido
FAI	Flutuação por ar induzido
GCA	Grânulos de carvão ativado
PP	Grânulos de polipropileno
MF	Microfiltração
NF	Nanofiltração
O&G	Óleos e gorduras
OI	Osmose inversa
RPA	Reator perfeitamente agitado
UF	Ultrafiltração

1. INTRODUÇÃO

1.1.Motivação e relevância

Em processos industriais como na metalurgia, petroquímica e indústrias de transportes, são produzidas grandes quantidades de efluentes na forma de emulsões de óleo-em-água ou água-em-óleo e a sua introdução nos leitos de água é inevitável (Srinivasan and Viraraghavan 2008, Zhou et al. 2008, Wang et al. 2009). Os óleos que são encontrados nas águas residuais podem ser lípidos, lubrificantes, líquidos de corte, hidrocarbonetos pesados (como alcatrão, gorduras, óleos brutos de petróleo e gasóleo) e hidrocarbonetos leves (queroseno, combustível de aviões e gasolina) (Srinivasan and Viraraghavan 2013).

As emulsões óleo/água são prejudiciais ao ambiente aquático uma vez que podem formar uma camada na superfície da água, impedindo as trocas gasosas, podem ser absorvidas pelos organismos aquáticos ou incorporarem os sedimentos do leito onde são descarregadas. O maior problema é que, mesmo em baixas concentrações, estas emulsões podem ser tóxicas para os microrganismos que são responsáveis pela sua biodegradação ou podem prejudicar a saúde humana por transmissão através da cadeia alimentar. (Zhou et al. 2008, Wang et al. 2009).

Os tratamentos convencionais, como a separação por gravidade, a flutuação e a coagulação química, por si só têm sido insatisfatórios, apresentando várias desvantagens como a baixa eficiência, os altos custos de operação, a corrosão e a recontaminação. Por estes factos, novos processos de tratamento têm sido desenvolvidos para o tratamento destas águas residuais oleosas (Zhou et al. 2008, Wang et al. 2009).

A cortiça, casca do sobreiro (botanicamente designado de *Quercus suber L.*), apresenta uma elevada resistência à água e uma natureza hidrofóbica (Pintor et al. 2012, Abenojar et al. 2013), características que a tornam um material com características únicas. Como é um material bastante usado em Portugal, principalmente para o fabrico de rolhas, este produto é de fácil aquisição. Nas indústrias da cortiça os maiores subprodutos são o pó de cortiça e os grânulos que têm sido usados para novas aplicações como a incorporação em aglomerados, substrato agrícola, agente de enchimento, na produção de carvões ativados e remoção de poluentes por biossorção (Pintor et al. 2012).

Esta nova aplicação na remoção de poluentes poderá ser considerada como um meio de tratamento inovador, nomeadamente para a remoção de óleos e gorduras, usando os grânulos de cortiça que funcionam como um bom sorvente.

1.2.Objetivos

O objetivo do trabalho aqui apresentado é a otimização de um reator perfeitamente agitado (RPA) para remoção de óleos e gorduras por sorção em grânulos de cortiça.

Podem-se ainda definir alguns objetivos secundários como:

- Estudo da influência do pH, força iónica, teor de sabões, agitação e dosagem de cortiça no processo de sorção, a partir de emulsões sintéticas de óleo em água;
- Caracterização de dois efluentes provenientes de uma indústria de produção de óleos alimentares de origem vegetal;
- Determinação da isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção para uma emulsão sintética de óleo em água.

1.3.Organização da tese

Esta tese está organizada em 4 capítulos. Num primeiro capítulo faz-se uma introdução com apresentação geral do trabalho, referem-se os principais objetivos, descreve-se a organização da tese e é feita uma revisão bibliográfica do tema abordado.

No segundo capítulo descrevem-se os procedimentos experimentais e analíticos usados.

No terceiro capítulo apresentam-se os resultados obtidos ao longo do trabalho experimental e faz-se uma discussão de resultados, comparando-os com outros estudos referenciados na literatura.

Por fim, apresenta-se a conclusão de todo o trabalho, incluindo os principais resultados e enumeram-se algumas possibilidades de desenvolvimento futuro do trabalho.

1.4.Águas residuais contendo O&G

Os derrames de óleo são um grave problema ambiental e motivo de grande preocupação pública. A poluição da água por óleo tem impactes muito indesejados a nível do meio

ambiente, principalmente em sistemas aquáticos (uma vez que é tóxico para os microrganismos, mesmo em pequenas concentrações (2013), mas também a nível industrial, causando problemas graves em estações de tratamento de águas residuais (Ibrahim et al. 2009).

As principais fontes de contaminação de águas residuais com óleo são as refinarias de petróleo e a indústria petroquímica, a indústria siderúrgica e de fabrico de metal, indústrias metalúrgicas e derramamentos de óleo no mar durante o transporte ou derrames acidentais (Kundu and Mishra 2013).

Estes acontecimentos são tratados inicialmente com uma contenção do derrame mas, posteriormente, tem-se desenvolvido estratégias para recuperar e eliminar o óleo derramado a partir do local de derramamento. Um dos procedimentos adotados é a lavagem direta ou drenagem para sistemas de tratamento de águas residuais mas, geralmente, estas estratégias não são solução e por isso a utilização de materiais específicos, que se ligam ao óleo e que podem ser facilmente recolhidos e removidos do local de derramamento, tem sido bastante usada. Desta forma, nota-se um crescimento do mercado dos sorventes de óleo (Wahi et al. 2013).

A contaminação da água pelo óleo pode dar-se na forma de óleo livre ou óleo emulsificado. No primeiro caso, o óleo livre é facilmente eliminado procedendo-se à separação por gravidade seguida de remoção da superfície. Contudo, o óleo emulsificado é de difícil extração, visto estar estável na fase aquosa (Ibrahim et al. 2009).

Este tipo de emulsões pode provir de diversas fontes e é cada vez mais frequente em águas residuais, o que tem levado ao desenvolvimento de novos métodos de tratamento: métodos físicos, biológicos, químicos e combinados. Existem contudo muitas limitações nestes tratamentos, tais como a baixa eficiência, o elevado custo de operação, a corrosão, a recontaminação, etc. A sorção é um processo alternativo que, apesar de não ter elevada eficiência, possibilita a utilização de sorventes de baixo custo, o que o torna atrativo economicamente (Ibrahim et al. 2009).

1.4.1. Tipos de O&G

Os resíduos oleosos incluem gorduras e vários tipos de óleos. As gorduras não são um composto químico específico mas sim um conjunto de substâncias que incluem ácidos

gordos, sabões, matérias gordas, ceras e outros materiais extraíveis similares (Patterson 1985).

Os óleos e gorduras podem ser caracterizados de três formas: pela polaridade, pela biodegradabilidade e pelas características físicas. Pela polaridade, estes podem ser considerados polares e apolares. Os O&G polares são derivados de materiais animais ou vegetais e são normalmente encontrados nas águas residuais provenientes do processamento de alimentos. Os apolares são derivados de fontes de petróleo ou minerais. Quanto à biodegradabilidade, os O&G polares são biodegradáveis, enquanto os apolares são considerados biorresistentes. Pelas características físicas, os óleos que podem ser encontrados nas águas residuais dividem-se em 5 formas: óleo livre, que sobe rapidamente à superfície em condições de repouso; dispersões mecânicas, que são caracterizadas por pequenas gotas que variam em tamanho, desde microns até poucos milímetros de diâmetro e que estão estabilizadas por cargas elétricas ou outras formas mas que não sofrem influência de agentes ativos superficiais; emulsões quimicamente estáveis, caracterizadas por gotas similares às das dispersões mecânicas mas que apresentam uma maior estabilidade devido às forças dos agentes ativos da superfície da interface óleo/água; os óleos “dissolvidos”, que são espécies solúveis no sentido químico, conjuntamente com uma elevada quantidade de gotículas de óleo finamente divididas; por fim, sólidos oleosos, óleo aderido à superfície do material particulado presente nas águas residuais (Patterson 1985).

1.4.2. Fontes de O&G

Praticamente toda a refinaria usa óleo nas operações de refinação, desde a destilação primária até ao tratamento final várias frações de óleos e compostos orgânicos de enxofre são lançados nas águas residuais (Rhee et al. 1989).

Nas instalações de produção de petróleo bruto também são produzidos efluentes que podem conter lamas de perfuração, salmoura, óleo livre e emulsionado, gás natural, entre outros (Rhee et al. 1989).

Segundo Patterson (1985) existem muitas fontes industriais de resíduos de óleos, todavia as maiores fontes são as refinarias de petróleo, o fabrico e maquinaria de metais e o processamento de alimentos. Nas refinarias de petróleo produzem-se grandes quantidades de resíduos de óleo e emulsões com óleo. Na indústria dos metais as duas maiores fontes

são o fabrico de aço e a manipulação do metal, produzindo óleo livre e emulsionado. A terceira maior fonte de resíduos com óleo, e principalmente de gordura, é a indústria de processamento de alimentos. Neste tipo de indústria produzem-se compostos oleosos e gordurosos durante a transformação de carne, peixe e aves, principalmente durante o abate, limpeza e processamento de subprodutos (Patterson 1985).

1.4.3. Tratamento de águas residuais contendo O&G

As águas residuais com óleos e gorduras podem ser consideradas resíduos perigosos porque são tóxicas para os organismos aquáticos (Benito et al. 2009), por isso devem ser usados processos de tratamento adequados que garantam descargas sem perigo para o ambiente.

A tecnologia de remoção de óleos e gorduras envolve desde processos básicos a processos de recolha e recuperação de óleos viáveis e ainda a remoção de poluentes indesejáveis, antes da descarga para os sistemas de receção (Rhee et al. 1989).

A remoção de óleos e gorduras da água residual é dependente do tipo de mistura óleo-água e por isso o equipamento para remoção deve ser cuidadosamente escolhido (Rhee et al. 1989). Esta mistura pode ser classificada de acordo com o estado de óleos e gorduras presentes, ou seja, se temos óleos em estado livre, disperso, emulsionado ou dissolvido (Rhee et al. 1989, Decloux et al. 2007, Benito et al. 2009). Esta classificação, apesar de anteriormente ter sido explicada, segundo Rhee et al. (1989) pode ser diferenciada pelo tamanho das gotas na mistura de óleo-água. O óleo livre apresenta gotas com tamanho superior a 150 μm , o disperso entre 20 e 150 μm e o emulsionado menores de 20 μm . Quando se refere o óleo dissolvido significa que o óleo não está em forma de gotas (as partículas de óleo apresentam um tamanho inferior a 5 μm) (Rhee et al. 1989).

Podem-se então distinguir quatro métodos de tratamento, nomeadamente métodos químicos, físicos, biológicos e combinados.

Apesar de existirem diversos métodos de tratamento de O&G é preciso ter em consideração que as águas residuais podem conter outros constituintes com impacto nos processos de tratamento, e por isso um mesmo tipo de tratamento poderá ter eficiências diferentes em diferentes tipos de resíduos (Patterson 1985).

Métodos Químicos

Quando se trata de óleo disperso, emulsionado ou dissolvido, que está estabilizado por forças interparticulares e/ou agentes superficiais ativos, devem ser considerados tratamentos químicos (Patterson 1985).

Estes tratamentos consistem basicamente numa mistura rápida de coagulante na água residual, seguida de floculação e flutuação. Poderá também ser feita uma acidificação para quebrar a emulsão óleo-água, sendo mais eficaz que a adição de sais coagulantes, contudo os ácidos são mais caros e no final resulta um efluente ácido que necessita de ser neutralizado (Patterson 1985).

Muitas vezes são adicionados coagulantes, como polieletrólitos, para promover a aglomeração das gotículas de óleo em flocos maiores e que são mais facilmente removidos (Rhee et al. 1989, Zouboulis and Avranas 2000). O uso de coagulantes químicos, como sais de alumínio ou ferro, também são usados no processo quando é necessário a quebra de emulsões (Patterson 1985, Rhee et al. 1989, Zouboulis and Avranas 2000).

Este tem-se revelado assim um processo de separação eficiente, prático e confiável para a remoção de óleos e outros contaminantes, como iões dissolvidos, biomoléculas e sólidos suspensos da água (Zouboulis and Avranas 2000).

Métodos Físicos

Um tipo de tratamento físico consiste na separação do óleo livre das águas residuais, através da diferença de densidades entre o O&G e a água (Patterson 1985). Os processos de separação por densidade, contudo, não separam as partículas de menor tamanho nem quebram as ligações das emulsões (Patterson 1985, Rhee et al. 1989), podendo ser usados como um tratamento preliminar de separação.

A separação do óleo livre ou disperso na água dá-se quando se atinge um estado de repouso da solução e se dá tempo suficiente para que as gotas de óleo se aglutinem, separando-se da água residual e formando uma camada de óleo na superfície que poderá ser retirada (Patterson 1985, Rhee et al. 1989). O estado de repouso é atingido quando o efluente é colocado num tanque de retenção que permite a separação do óleo por densidade (Patterson 1985).

Quando a separação por densidade, os métodos químicos e os eletroquímicos não são suficientes ou então são perigosos, existem métodos físicos que podem ser uma solução para o tratamento de águas residuais com óleos e gorduras, tendo por base o conhecimento das características físicas quer das águas quer dos óleos e gorduras.

Um dos métodos físicos é a centrifugação. Esta quebra as emulsões de óleo por separação de fases (óleo e água) através de uma força centrífuga. Este método é o mais eficaz para lamas com óleo mas geralmente não é aplicada aos típicos efluentes mais diluídos, exceto quando o volume é pequeno (Patterson 1985).

Outro processo físico é a filtração por membranas, que é uma tecnologia cada vez mais utilizada para o tratamento de efluentes com óleos e gorduras. Esta tecnologia apresenta inúmeras vantagens, quando comparadas com o tratamento convencional, como a qualidade final de efluente, a não necessidade de adição de produtos químicos, a pequena quantidade de sólidos resultantes e que requerem eliminação, o facto de as instalações serem bastante compactas, a simples automatização e controlo do processo e ainda as baixas necessidades de funcionamento e manutenção (Decloux et al. 2007). Existem várias tecnologias de membrana, tais como a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (OI) (Decloux et al. 2007).

A OI é um processo muito eficaz na remoção de óleos dissolvidos ou emulsionados. Neste processo é usada uma membrana semipermeável para filtrar a matéria dissolvida através de pressões muito elevadas (Rhee et al. 1989). Este processo consegue rejeitar seletivamente solutos, com a ordem de grandeza de moléculas de água, possibilitando a recuperação da água e do óleo (Patterson 1985).

A UF, por sua vez, é um processo de retenção de moléculas numa membrana, com base no tamanho destas, ou seja, moléculas maiores que os poros da membrana são retidas (Rhee et al. 1989). Essencialmente, neste processo as moléculas de água passam através da membrana, enquanto moléculas maiores ou micelas de óleo são rejeitadas (Patterson 1985).

Estes equipamentos como são muito caros e apresentam um custo de operação muito elevados são pouco utilizados (Rhee et al. 1989).

Dois outros métodos de tratamento de águas residuais são a flutuação por ar, quer seja dissolvido ou induzido. A flutuação por ar é comumente utilizada para a separação do óleo da água e consiste num aumento da saturação de uma porção da água residual com

ar dissolvido sob grande pressão (flutuação por ar dissolvido, FAD) ou pela dispersão de bolhas de ar por um mecanismo distribuidor (flutuação por ar induzido, FAI) (Patterson 1985).

A flutuação por ar dissolvido (FAD) utiliza o conceito de separação por densidade para remover óleos e gorduras das águas residuais onde o diferencial de flutuabilidade é aumentado pelas bolhas de ar microscópicas introduzidas no processo (Rhee et al. 1989), resultante de uma pressão repentinamente libertada (Patterson 1985). As partículas suspensas são separadas pela adesão à superfície das bolhas em ascensão, criando-se uma camada na superfície que é posteriormente removida (Patterson 1985, Zouboulis and Avranas 2000). Como a adesão à superfície das bolhas é condicionada pela química da superfície das partículas, materiais naturalmente hidrofóbicos são os ideais (Zouboulis and Avranas 2000).

A flutuação com ar induzido (FAI) é então um processo que consiste na injeção de milhões de bolhas (um pouco maiores que as da FAD) por um rotor de agitação mecânica que vão sendo disseminadas por uma coluna de flutuação e que saturam as águas residuais com ar. Os óleos e sólidos suspensos vão então ligar-se às bolhas de ar e vão ser transportados para a superfície onde formam uma espuma que será posteriormente varrida por uma pá para uma outra câmara (Rhee et al. 1989).

Os dois métodos são muito semelhantes mas a FAI representa um menor custo de investimento e requer um menor espaço do que a FAD (Patterson 1985).

Métodos Elétricos

Dois exemplos de métodos elétricos, que podem considerados como integrantes dos métodos físicos, são a electroflutuação e a electrocoagulação. Estes podem ser vistos como um complemento aos métodos químicos tirando vantagem dos processos eletroquímicos para aumentar a eficiência dos anteriores (Patterson 1985).

A electroflutuação utiliza a indução da formação de pequenas bolhas de gás através da eletrólise da água com produção de oxigénio e hidrogénio, contudo o desenvolvimento de eléctrodos de dióxido de chumbo melhorou a economia deste processo (Patterson 1985).

A eletrocoagulação (EC) é um processo atrativo devido à sua versatilidade e compatibilidade ambiental, e é bastante eficaz e fiável. Em relação aos métodos

convencionais de tratamento apresenta vantagens, na medida em que apresenta um equipamento simples e fácil de operar, um menor tempo de retenção, uma redução ou mesmo ausência de adição de produtos químicos, uma sedimentação rápida dos flocos gerados e uma menor produção de lamas (Un et al. 2009). Neste processo usam-se elétrodos consumíveis de alumínio ou ferro que vão ser oxidados por uma corrente elétrica de forma a produzirem iões metálicos coagulantes (Patterson 1985, Un et al. 2009). As espécies metálicas reagem com as partículas que ficaram carregadas negativamente na água e formam flocos insolúveis. Posteriormente, são os gases produzidos no cátodo, durante a redução da água, e a dissolução do metal que permitem que os flocos produzidos flutuem. Como há geração de coagulantes *in situ*, não há a necessidade de adição de produtos químicos na EC (Un et al. 2009).

Métodos Biológicos

Os processos biológicos são normalmente mais eficazes quando o óleo está dissolvido, ou em emulsões estáveis que não podem ser destabilizadas por coagulantes químicos. Em contrapartida, este tratamento só pode ser utilizado em águas residuais bastante diluídas, uma vez que os óleos de base mineral são mais rapidamente adsorvidos pelos microrganismos do que metabolizados (Rhee et al. 1989).

Neste tipo de tratamento os óleos e gorduras polares biodegradáveis são decompostos. Os apolares, por sua vez, ou são removidos numa clarificação primária ou incorporam-se nos flocos biológicos sendo posteriormente removidos com as lamas residuais (Patterson 1985).

Num estudo realizado por Alves et al. (2005), foi realizado um tratamento anaeróbio de efluentes com elevados teores de lípidos. A principal conclusão do estudo diz respeito à enorme capacidade da biomassa anaeróbia em degradar ácidos gordos de cadeia longa, quando associados à biomassa por mecanismos de precipitação, adsorção ou retenção no interior dos flocos, o que não ocorre tão eficientemente quando estes estão dispersos em emulsões. É referido, como principal resultado prático, que a mineralização destes compostos a metano só é possível por processos descontínuos com base na tecnologia de reatores fechados e não por processos contínuos.

Métodos Combinados

Normalmente as tecnologias de tratamento são estudadas singularmente, contudo há autores que combinam vários processos para tentarem obter melhores resultados.

Decloux et al. (2007) estudaram uma combinação de estratégias de tratamentos para reduzir a carga de gordura enviada para a estação de tratamento biológico e também para melhorar a recuperação de gordura no processo de fabrico. Para isso, e por forma a não alterarem excessivamente o processo já existente na fábrica em questão, introduziram um tratamento de purificação adicional entre os tratamentos físicos e biológicos. Os autores introduziram uma tecnologia de membranas aproveitando o facto de esta não requerer a utilização de produtos químicos (Decloux et al. 2007).

Por sua vez Benito et al. (2009) utilizaram uma combinação de 3 estratégias de tratamento, a destabilização/centrifugação, ultrafiltração e evaporação a vácuo para o tratamento de emulsões óleo-água da indústria metalúrgica.

1.5.Tratamento de águas residuais contendo óleos e gorduras por sorção

1.5.1. Tipos e características de sorventes

O tipo de material sorvente a usar depende do meio e das propriedades da substância que irá sorver, nomeadamente a viscosidade, a densidade e o ângulo de contacto com o sorvente (Wahi et al. 2013).

Os sorventes podem ser classificados como sintéticos ou naturais, sendo os naturais divididos em minerais e orgânicos. Os sorventes sintéticos, como é o caso do polipropileno e das espumas de poliuretano, normalmente apresentam uma maior lipofilicidade e hidrofobicidade e por isso uma boa eficiência de remoção de óleo. Contudo, como após a utilização constituem um resíduo não biodegradável e como não são facilmente incineráveis (uma vez que produzem gases tóxicos), estes sorventes revelam desvantagens ambientais claras. Os sorventes naturais minerais são uma opção de baixo custo mas a sua baixa eficiência de remoção e a limitação ao uso em sistemas aquáticos (visto apresentarem baixa fluatuabilidade) fazem deles uma alternativa pouco fiável. Os sorventes naturais orgânicos também são materiais de baixo custo, uma vez que podem ser obtidos como resíduos da agricultura ou de processos de transformação de

floresta. Podem ser considerados a alternativa mais correta visto que apresentam melhor capacidade de sorção que os materiais naturais minerais e uma eliminação mais fácil que os sintéticos (Wahi et al. 2013).

Carvão ativado

Os carvões ativados, pela sua estrutura porosa e pelas propriedades da superfície, são materiais com diversas aplicações, desde a medicina a fins industriais, ou mesmo tratamento de águas residuais e efluentes gasosos. Podem ainda ter a vantagem de terem um custo de produção reduzido, quando os precursores de carbono são resíduos de outros processos, o que contribui também para a eliminação desses resíduos (Pintor et al. 2012).

A cortiça poderá ser um precursor de carvão ativado, porque tem características essenciais que a distingue das madeiras ou de outros materiais lignocelulósicos. Neste caso, os carvões ativados produzidos podem ser utilizados, por exemplo, no tratamento de águas residuais, de águas e de efluentes gasosos, por forma a remover uma grande variedade de poluentes (Pintor et al. 2012).

O processo de preparação dos carvões ativados envolve a ativação física e/ou química. O primeiro passo envolve a carbonização, seguida de gaseificação sob vapor de água ou dióxido de carbono, enquanto o segundo envolve a saturação do precursor com um agente químico, seguido de carbonização. Os métodos de preparação e ativação do carvão vão determinar as suas propriedades, como área de superfície e volume e distribuição dos poros (Pintor et al. 2012).

No caso da capacidade de adsorção, esta é influenciada pela distribuição do tamanho dos poros. Estes são considerados como locais com elevado potencial de adsorção. Contudo, quando se trata de poluentes orgânicos, os microporos podem ser demasiado pequenos para acomodar as moléculas e, portanto, o fator determinante é a existência de macroporos (> 50 nm) (Pintor et al. 2012).

Outros sorventes

Para o tratamento de águas residuais com O&G podem-se utilizar outros sorventes.

Wahi et al (2013) estudaram a remoção de óleo de águas residuais com sorventes fibrosos naturais. Consideraram esta uma alternativa atrativa para o tratamento de águas residuais

devido às suas excelentes propriedades para remoção de óleo, respeito pelo ambiente, fácil disponibilidade e viabilidade e ainda simplicidade dos materiais. Estes sorventes são derivados de resíduos de plantas e animais (sorventes orgânicos) ou minerais (sorventes inorgânicos) e podem ser exemplos as fibras de mafumeira, casca de arroz, bagaço de cana-de-açúcar, palha de cevada, algodão, resíduos de madeira, lã e outros materiais provenientes de plantas e animais. Neste estudo provaram que estes sorventes eram eficazes na remoção de óleo de águas residuais e ainda fizeram uma modificação química da superfície que aumentou a capacidade de sorção do óleo.

Num outro estudo, Ibrahim et al. (2009) utilizaram um bioproduto da agricultura, a palha de cevada, quimicamente modificado com um surfactante catiónico (CPC – cloreto de hexadecilpiridina) como sorvente de emulsões com óleo. O surfactante utilizado cria uma camada não polar na palha melhorando a capacidade de adsorção do óleo nas emulsões. No final conseguiram obter uma capacidade de sorção de $576,0 \pm 0,3 \text{ mg. g}^{-1}$ a 25°C .

Srinivasan and Viraraghavan (2008) estudaram também a capacidade de sorção de um sorvente, neste caso a casca de noz, e mostraram que é possível usar este sorvente para remoção de óleo, sendo um produto de fácil acesso uma vez que é um bioproduto abundante na agricultura, principalmente na indústria de processamento de nozeiras.

Um outro estudo mostra que a casca de caranguejo como sorvente de óleo apresenta uma boa eficiência de remoção. Este sorvente pode fazer parte do tratamento do efluente de uma fábrica de óleo vegetal, uma vez que o quitosano tem excelentes propriedades, tais como biodegradabilidade, biocompatibilidade, adsorção, propriedades antibacterianas e não tóxicas. Para além destas, as maiores vantagens como adsorvente devem-se à sua disponibilidade, natureza ambiental e rentabilidade (Devi et al. 2012).

1.5.2. Dessorção/Recuperação

Após todo o tratamento das águas residuais contendo óleos e gorduras é importante tentar uma dessorção/recuperação dos óleos e gorduras presentes nos sorventes para, por um lado, obter novamente óleos e gorduras que possam ser reutilizados, e por outro lado, para tentar regenerar o sorvente para novas aplicações. Para além disso o estudo da dessorção é útil para determinar a quantidade de óleo que é lixiviado ou dessorvido quando os sorventes são expostos aos agentes naturais de erosão (como a água) (Ibrahim et al. 2009).

Inagaki et al. (2002) estudaram a recuperação de óleos através de fibras de carbono por filtração com sucção, lavagem com solventes, centrifugação e torção. Neste estudo conseguiram-se percentagens de recuperação bastante elevadas sem prejuízo da capacidade de sorção dos sorventes.

Também Ibrahim et al. (2009) fizeram testes de dessorção mas concluíram que o óleo estava fortemente ligado ao sorvente (palha de cevada), obtendo no final uma percentagem de remoção muito pequena (1-2% em 24h).

Srinivasan and Viraraghavan (2008) fizeram testes de recuperação do sorvente (casca de noz) por compressão afirmando que se trata de um método de recuperação económico e prático e que pode apresentar resultados bastante positivos. Notaram também que o processo de recuperação foi mais eficiente quando a sorção foi feita com óleo puro.

Alves et al. (2012) estudaram a dessorção de óleo adsorvido em cortiça. Em primeiro lugar fizeram estudos de equilíbrio de dessorção usando diferentes eluentes, nomeadamente uma solução ácida de HNO_3 , uma solução básica de NaOH , duas soluções de surfactantes catiónicos, uma solução de surfactante aniónico e ainda soluções de metanol. Concluíram que só as soluções de metanol apresentavam percentagens de remoção significativas. Contudo, devido ao elevado custo dos solventes, à sua perigosidade e também às quantidades de solvente necessárias para a recuperação, o processo não é aplicável à escala industrial, por isso foram investigadas outras soluções, nomeadamente estudos mecânicos de centrifugação e compressão. A centrifugação não foi eficiente na recuperação do óleo sorvido na cortiça. A compressão, por sua vez, revelou-se um método mais adequado, apesar de não produzir elevadas percentagens de recuperação (Alves et al. 2012).

1.5.3. Tratamento em coluna e em RPA

Recentemente as investigações na área da separação de O&G de águas residuais estão focadas nos métodos de coalescência e para isso têm sido usados leitos fibrosos e granulares. Algumas fibras naturais (como algodão, lã ou serralha), que podem apresentar uma maior capacidade de sorção do que algumas fibras comerciais sintéticas e melhor biodegradabilidade, também têm sido estudadas (Kundu and Mishra 2013).

Os leitos de coalescência são basicamente uma melhoria aos sistemas de filtração usando um meio de filtração projetado, constituído normalmente por resinas de polímeros que

desestabilizam a emulsão e aceleram a coalescência das gotículas de óleo dispersas, promovendo uma maior capacidade de sorção e aumentando a eficácia da remoção (Kundu and Mishra 2013).

Kundu and Mishra (2013) usaram um leito de resina de permuta iónica para a remoção de O&G de uma emulsão óleo-água. Determinaram assim que a remoção do óleo era dependente do pH, da altura do leito, da velocidade do escoamento e da concentração de óleo. Em condições ótimas obtiveram uma percentagem de remoção de 83.42%.

Um outro exemplo de utilização de colunas para remoção de óleo foi o experimentado por Srinivasan and Viraraghavan (2013). Neste estudo utilizaram leitos fixos de biomassa *Mucor rouxii* como bioissorvente para remoção do óleo da água, sendo que o tratamento foi feito em contínuo.

Wang et al. (2009) fizeram um tratamento de uma água contaminada com óleo em coluna com fluxo descendente. Foram usadas diferentes gamas de tamanhos de partículas de sílica hidrofóbica com superfície tratada (Nanogel ®). Conseguiram determinar que as partículas do Nanogel conseguem sorver cerca de 2,8 vezes o seu peso de óleo por este processo e que os principais fatores que afetam a eficiência de remoção são o tamanho dos grânulos, a altura do leito, a velocidade superficial do fluido e a proporção de emulsionante na emulsão de óleo-água.

Zhou et al. (2008) investigaram a remoção de óleo com uma resina de poliestireno modificado quimicamente com brometo de acetiltrimetil-amónio (R-CTAB) e compararam os resultados com outros dois materiais de empacotamento da coluna: grânulos de carvão ativado (GCA) e grânulos de polipropileno (PP). No final concluíram que a remoção de óleo era bem-sucedida com a combinação da resina modificada com o carvão ativado, nesta ordem, obtendo uma eficiência de remoção de cerca de 90% (Zhou et al. 2008).

Neste trabalho estudou-se a possibilidade do uso de um reator perfeitamente agitado na remoção de óleos de águas residuais.

1.6. Cortiça

1.6.1. Descrição, propriedades e usos

A cortiça é a casca exterior do sobreiro (botanicamente conhecido como *Quercus suber* L.), que é extraída da árvore periodicamente, normalmente a cada 9-12 anos, dependendo do país (Abenojar et al. 2013). Devido à sua natureza, o sobreiro, no seu ciclo de vida, produz três tipos de cortiça: a cortiça virgem (resultante da primeira extração), a cortiça de reprodução da segunda remoção e ainda a cortiça de reprodução de remoções subsequentes. A remoção da cortiça virgem dá-se quando a árvore tem cerca de 20-30 anos, contudo só a partir da cortiça de reprodução da segunda remoção é que esta é utilizada para produção de rolhas, devido à estrutura celular ser mais regular (Pintor et al. 2012).

A Europa tem cerca de 60% do total da área de produção de cortiça e produz mais de 80% da cortiça do mundo (Abenojar et al. 2013).

A cortiça tem uma estrutura celular alveolar semelhante à de um favo de mel (Figura 1), e as suas células de parede são principalmente formadas por suberina, lenhina e celulose (Abenojar et al. 2013).

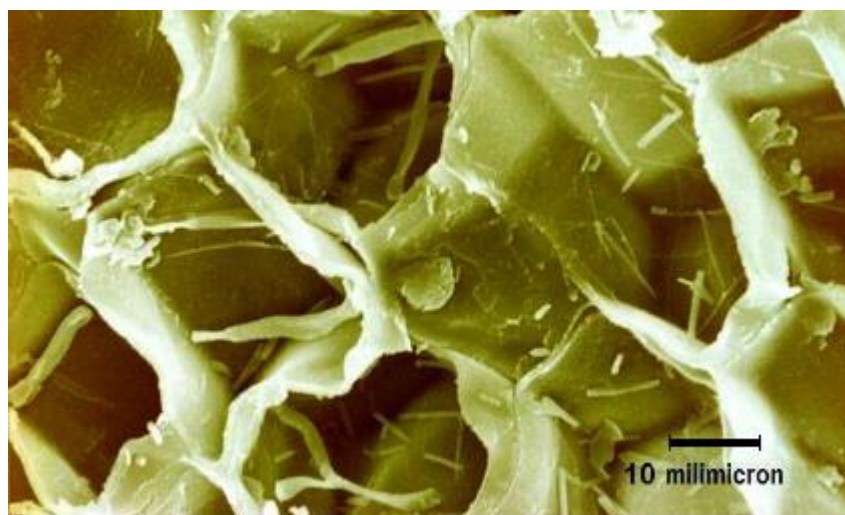


Figura 1 - Estrutura celular da cortiça, microscópio eletrónico (Caetano 2010-2012).

É um material que pode ser considerado como economizador de energia e além disso é facilmente renovável. A cortiça também pode ser utilizada como isolante, e por ser um material natural, caso o seu destino final seja a incineração, pode emitir cerca de 98% menos de CO₂ (Abenojar et al. 2013).

Após a colheita, a cortiça é deixada a repousar por um longo período de tempo (cerca de 5 meses) em que ocorrem pequenas mudanças, como um pequeno decréscimo no teor de lenhina. Contudo, após o repouso, há a fervura da cortiça e é neste processo que se vêm grandes mudanças. Acredita-se que, inicialmente, as paredes das células estão colapsadas e enrugadas mas, após a fervura, o ar no interior das células expande-se e a sua estrutura fica uniforme e apertada (Pintor et al. 2012).

Algumas propriedades interessantes da cortiça são a impermeabilidade a líquidos e ar, a compressão, a resiliência e inércia química, a baixa densidade, a baixa permeabilidade e os baixos coeficientes de transferência de energia, com um considerável comportamento elástico e alta estabilidade física, química e biológica. A cortiça proporciona ainda resistência à fratura, quando utilizada como material de enchimento de compósitos (Abenojar et al. 2013).

O uso tradicional da cortiça tem sido em rolhas para engarrafamento de vinhos, o que abrangeu cerca de 58% das vendas em 2010 da maior empresa de cortiça em Portugal e no mundo, a Corticeira Amorim (Pintor et al. 2012).

A cortiça é ainda utilizada como material isolante e em termopares. Devido à sua natureza estética, de sensação de conforto e toque, esta também tem outras utilizações, tais como revestimento de interiores de automóveis e sapatos (Abenojar et al. 2013).

Após a produção de rolhas, o material restante é granulado e usado em diversas aplicações, como rolhas técnicas, quadros-memorando, pavimentos, juntas de motor, solas de sapato e aplicações aeroespaciais ou de avião (Rives et al. 2011).

Os granulados de cortiça podem ser gerados a partir de resíduos florestais ou de desperdícios da indústria da cortiça. Os resíduos florestais compreendem diferentes tipos de matéria-prima, como a cortiça virgem, a segunda cortiça, pequenos pedaços da cortiça de reprodução, cortiça de galhos de árvores, etc. (Rives et al. 2011, Pintor et al. 2012). Os granulados provenientes dos resíduos da indústria, podem conter matérias-primas da preparação de produtos de cortiça natural, da produção de rolhas de cortiça natural e ainda de peças deixadas nos cortes ou perfurações (Rives et al. 2011).

Podem existir dois tipos de granulados de cortiça: os granulados brancos e os granulados negros. Os granulados negros são normalmente destinados a usos que não envolvam alimentos, como painéis de isolamento, piso, decoração, etc., tendo um valor de mercado inferior aos brancos (Rives et al. 2011).

Os granulados de cortiça conseguem fornecer uma grande saída para o fluxo de resíduos, sendo que cerca de 70% da matéria-prima que entra na produção da rolha de cortiça natural é convertida em resíduos industriais ou subprodutos de baixo custo (Rives et al. 2011).

1.6.2. A cortiça como bioissorvente

A bioissorção é um processo que utiliza biomassa morta ou resíduos de produtos de processos agrícolas ou industriais para a remoção de poluentes por sorção. Como estes produtos normalmente apresentam baixo valor comercial, isto torna o processo mais rentável em relação a outros, não obrigando a um grande investimento (Fiol et al. 2003).

Tem havido um esforço para elevar o valor comercial dos grânulos de cortiça. Uma das aplicações que tem vindo a ser estudada é a sua utilização como bioissorvente. O facto da cortiça ter constituintes com um grupo aromático, dá-lhe um carácter hidrofóbico, fazendo com que apresente maior afinidade para poluentes orgânicos. O pó de cortiça, por exemplo, tem sido usado como bioissorvente de metais pesados e compostos orgânicos (tais como pesticidas, produtos farmacêuticos ou hidrocarbonetos aromáticos policíclicos) (Pintor et al. 2013).

As aplicações da cortiça como bioissorvente para remoção de poluentes e precursor na produção de carvão ativado estão a ganhar popularidade, uma vez que combinam a valorização dos bioprodutos da cortiça com benefícios ambientais, como o tratamento de água, resíduos ou purificação do ar (Pintor et al. 2013). A primeira aplicação comercial do potencial absorvente da cortiça é na contenção de derrames de petróleo (Pintor et al. 2012). A Corticeira Amorim tem uma gama de produtos, comercializados como CORKSORB, com base em cortiça, que sorvem óleos e solventes orgânicos sem sorver água. É referido que estes flutuam, mesmo quando estão saturados e que podem ser utilizados com todo o tipo de derrames e fugas. Apresentam uma grande variedade de produtos desde grânulos sorventes de cortiça tratada termicamente ou não, a barreiras tubulares e marítimas e ainda almofadas sorventes e boias de limpeza (Isolamentos 2009).

O uso da bioissorção pode tornar-se assim uma alternativa viável à coagulação/floculação ou filtração por membrana utilizadas para a remoção de óleo em emulsão na água, visto não produzir subprodutos perigosos, como no caso da coagulação/floculação, nem ser um processo tão dispendioso, como a filtração por membrana (Pintor et al. 2013).

A biossorção tem sido muito usada na remoção de metais pesados, mesmo com pó de cortiça, nomeadamente para remoção de cobre, zinco, chumbo, crómio trivalente, crómio hexavalente, prata e cádmio. Nos estudos desenvolvidos os resultados de equilíbrio seguem o modelo da isotérmica de Langmuir (Villaescusa et al. 2010). Já o equilíbrio de sorção dos poluentes orgânicos pode ser descrito pelo modelo da isotérmica linear e a cinética segue o modelo de pseudo-primeira ordem (Villaescusa et al. 2010).

Quanto ao mecanismo da sorção de poluentes orgânicos, este pode ser descrito por: difusão de soluto sobre a película de líquido em torno das partículas de sorvente, difusão de soluto nos poros do sorvente e sorção e dessorção de moléculas de soluto sobre a superfície adsorvente (Villaescusa et al. 2010).

A Corticeira Amorim (Isolamentos 2009), no desenvolvimento do produto CORKSORB, estudou a capacidade de sorção de óleo pela cortiça. Constatou que a cortiça pode sorver até dez vezes o seu peso em óleo e que o processo de sorção é muito rápido.

1.7.Caso de estudo

A importância do trabalho desenvolvido centra-se na tentativa de remoção de óleos e gorduras de efluentes produzidos na indústria de refinação de óleos vegetais derivados e equiparados para alimentação, usando grânulos de cortiça.

O óleo que chega a esta refinaria prevê-se que contenha ácidos gordos livres (0,5-2,5 %), fosfolípidos, ceras (que causam turvação no óleo pois solidificam), carotenos, clorofilas, cetonas, aldeídos, peróxidos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, pesticidas e metais pesados. O efluente a tratar é proveniente do processo de remoção de ácidos gordos livres, fosfolípidos e ceras, pelo que estes serão os componentes presentes em maior quantidade no efluente.

O processo de refinação do óleo consiste basicamente em duas fases:

Numa primeira fase de tratamento dá-se a desgomagem ácida para a remoção dos fosfolípidos seguida de uma neutralização com base forte para remover os ácidos gordos livres e por fim uma centrifugação que faz a separação da fase aquosa. Esta é a primeira fase do processo, contudo não é relevante para o caso de estudo uma vez que não se produz efluente para o tanque de homogeneização (tanque do qual se retirou uma amostra

de efluente para tratamento). A fase aquosa que é separada na centrífuga é vendida para fazer sabões.

Na segunda fase de tratamento dá-se a *winterização* (processo de diminuição da temperatura de forma a promover a cristalização das ceras, formando cristais suficientemente grandes que possam ser removidos por meio de filtração ou centrifugação) para baixar a temperatura do óleo (cerca de 10°C, em permutadores de calor) de forma a remover as ceras. O que ocorre é uma cristalização das ceras devido à baixa temperatura tornando mais fácil a sua remoção. Posteriormente há a adição de base forte (NaOH) para remoção dos ácidos gordos livres e de ceras. Uma segunda centrífuga remove então a água, as ceras, os oleatos de sódio e outras substâncias do óleo. As duas centrífugas referidas são lavadas com água quente (80-90°C) e a água de lavagem é encaminhada para o tanque de homogeneização. Por fim, na lavagem da centrífuga da *winterização* são ainda adicionados ácidos fortes (H₂SO₄ e HCl) em grandes quantidades para desestabilizar a emulsão e recuperar as ceras que, como referido, são posteriormente vendidas e usadas para aplicações cosméticas e farmacêuticas. Daqui resulta um efluente ácido que também vai para o tanque de homogeneização. Além do efluente do tanque de homogeneização, este efluente é também usado neste trabalho.

O efluente resultante do tanque de homogeneização é sujeito a pré-tratamento numa ETARI (estação de tratamento de águas residuais industriais), após o qual é descarregado no sistema municipal de drenagem de águas residuais.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Para a realização do trabalho experimental utilizaram-se dois efluentes reais e um efluente sintético, produzido com sabão, óleo de girassol, cloreto de sódio (NaCl) e ácido sulfúrico (H_2SO_4).

Os dois tipos de **efluentes reais** haviam sido anteriormente recolhidos numa refinaria de óleo vegetal em Portugal que trabalhava com óleo de girassol aquando da colheita das amostras. As amostras foram mantidas no congelador até à utilização. Uma água residual foi recolhida do tanque de homogeneização (TH) da estação de tratamento de águas residuais industriais e outra da saída de efluente da linha de ceras (C), representando esta só uma parte do caudal total que alimenta o tanque de homogeneização. A primeira amostra representa uma mistura de todos os tipos de águas residuais que são produzidas na refinaria, incluindo os passos de *winterização*, separação de ceras e lavagem de centrífugas. A segunda amostra foi selecionada devido à previsão de apresentar um carácter ácido, que se espera que facilite a remoção de O&G do efluente. A caracterização destes dois efluentes serviu de base para a preparação do efluente sintético.

O **efluente sintético** utilizado foi preparado por mistura de uma solução de NaCl com óleo de girassol e sabões (estes últimos, conforme a experiência em questão). Este foi utilizado para o procedimento experimental na instalação com o reator perfeitamente agitado assim como para a obtenção da isotérmica de equilíbrio e da cinética de sorção. A emulsão foi preparada por mistura de solução de 0,2 M de NaCl com óleo e sabões (de modo a obter-se uma concentração final de 200 mg.L^{-1} O&G) num agitador mecânico (TURRAX Micra RT D-15) em 3 ciclos de 10 minutos (com intervalos de 10 minutos entre ciclos, para não sobreaquecer o aparelho) à velocidade de 11600 rpm.

Relativamente aos constituintes do efluente sintético:

- O **óleo de girassol** proveio da refinaria já referida e representa o produto final desta, ou seja, o óleo refinado. Este é utilizado como constituinte do efluente sintético mencionado para simulação do efluente produzido na refinaria.
- Os **sabões** foram adicionados em algumas emulsões de efluente sintético, para uma simulação mais real do efluente da refinaria e para estabilização da própria emulsão, advieram da mesma refinaria.

- Cloreto de sódio (**NaCl**), com pureza cerca de 99,9%, foi utilizado no efluente real e no sintético para aumentar a força iónica das soluções.
- Ácido sulfúrico (**H₂SO₄**) foi utilizado nas concentrações de 0,5 e 5 M para acidificação das emulsões de efluente sintético e do efluente real (TH) para obter o pH desejado.

A **cortiça** utilizada na instalação experimental e nos testes de isotérmica e cinética foi fornecida pela Corticeira Amorim SGPS. Esta consiste num granulado expandido negro que é obtido como subproduto duma transformação da cortiça na cadeia industrial de produção, onde a cortiça é submetida a um tratamento térmico com vapor de água a 400°C, seguido do corte das pranchas em tiras, trituração e separação granulométrica/densitométrica. O granulado de cortiça utilizado apresentava uma granulometria entre 1 e 2 mm (GACE 1-2) e na **Tabela 1** podem-se ver mais algumas características do granulado.

Tabela 1 - Resultados da análise elementar determinados por (Alves et al. 2012)

Granulado	C (%)	H (%)	N (%)	Cinza (%)	O (%) est.	Densidade “a granel” (g.cm ⁻³)	Densidade estrutural (g.cm ⁻³)
GACE 1-2	70,22	7,66	0,58	1,24	20,30	0,071	0,54

2.2. Métodos

2.2.1. Instalação do reator perfeitamente agitado (RPA)

Foi usado um RPA com capacidade de 1,5 L, com uma camisa de arrefecimento/aquecimento com circulação de água destilada, de modo a manter a temperatura constante a 25°C. A entrada do efluente faz-se pela parte inferior do reator e a saída pela parte superior. A circulação do caudal é proporcionada por uma bomba peristáltica a uma velocidade de 10 mL.min⁻¹. A cortiça é inserida dentro do reator e a agitação é mantida com um agitador mecânico.

2.2.2. Isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção

Para a determinação da isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção utilizaram-se tubos de vidro com cerca de 45 mL de efluente em cada um e quantidades de cortiça variáveis. Estes eram agitados num agitador rotativo para tubos a uma velocidade de 20 rpm durante

tempos de agitação variados, conforme a experiência a executar. Este agitador estava inserido numa cabine termostática à temperatura constante de 25°C.

2.3. Métodos analíticos

Para a **determinação dos óleos e gorduras (O&G)** o método utilizado foi a Espectrofotometria de Infravermelhos por Transformada de Fourier (FTIR), com a extração líquido-líquido com matriz de tetracloroetileno, correspondendo à norma 5520-C do Standard Methods. O equipamento usado foi o FTIR IRAffinity-1 da Shimadzu com calibração feita com óleo de girassol e uma aquisição dos espectros na gama de números de onda entre 2700 e 3200 cm^{-1} e com 30 varrimentos por cada medição.

Neste método não é possível a determinação de uma substância específica, mas sim de grupos de substâncias com características físicas semelhantes que são determinadas quantitativamente com base nas solubilidades comuns num solvente orgânico. Os “óleos e gorduras” são assim definidos como qualquer material que é recuperado como substância solúvel no solvente, tendo a desvantagem de incluir outros materiais extraídos pelo solvente da amostra acidificada e que não volatilizam durante o processo (APHA 2001).

Para a **determinação de aniões em solução** o método utilizado foi a Cromatografia Iónica, pela norma 4110-B da APHA, 1998 com o equipamento Dionex ICS-2100 com a coluna AS 11-HC 4x250 mm e o supressor ASRS®300 4 mm para os aniões e a coluna CS12A 4x250mm e o supressor CSRS®300 4 mm para os catiões.

A **determinação do carbono orgânico total (COT)** foi feita pelo método de oxidação catalítica por combustão e deteção pelo princípio de infravermelho não dispersivo, pela norma 5310-B do Standard Methods (APHA 2001). O equipamento usado foi o TOC-VCSN Total Organic Carbon Analyser da Shimadzu.

O **pH** foi medido com um medidor portátil HANNA HI 83141 ligado a um eletrodo de pH de plástico e enchimento em gel com dupla junção (HI 1230B) e um termopar em aço inoxidável (HI 7669AW).

A **condutividade** foi determinada com um condutivímetro da marca CRISON e modelo GLP31.

A **Carência Química de Oxigénio (CQO)** foi determinada pelo método fotométrico com digestão a 148° C por duas horas e espectrometria com o equipamento COD Cell Test da Merck, os *kits* utilizados foram os do modelo 1.14541.0001 também da Merck.

O **cálculo da propagação de erros** até ao resultado final pode ser efetuado de duas formas, dependendo se o cálculo envolve adições/subtrações ou multiplicações/divisões.

No caso de uma soma ou subtração, o cálculo da propagação do erro dá-se pela Equação 1, já no caso de uma multiplicação ou divisão a propagação deve ser calculada pela Equação 2 (Ellison and Williams 2012).

$$u_c(z(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (1)$$

$$u_c(z(p, q, \dots)) = z \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (2)$$

Onde $u_c(z(p, q, \dots))$ é a incerteza *standard* combinada de z ; p, q, \dots são os parâmetros calculados e $u(p), u(q), \dots$ são as incertezas *standard* das variáveis p, q, \dots .

2.4. Procedimento Experimental

2.4.1. Caracterização dos efluentes reais

Para a caracterização das duas amostras do efluente real procedeu-se ao descongelamento das amostras preservadas, pôs-se a agitar de forma a garantir uma boa homogeneização e determinaram-se diversos parâmetros, tais como: pH, concentração de O&G, carência química de oxigénio (CQO), condutividade, carbono orgânico total (COT), e alguns aniões e catiões. Para a definição destes parâmetros utilizaram-se os métodos analíticos e equipamentos referidos anteriormente.

Estudo de sorção

Com os efluentes reais fez-se também um estudo de sorção. Este ensaio foi elaborado com uma dosagem de cortiça de 1 g.L⁻¹, a pH 2 e com força iónica variável, tendo sido comparadas a força iónica natural dos efluentes e após a adição de 0,1 M NaCl. Para isso fez-se uma homogeneização da amostra (quer da TH, quer da C), adição de 0,1 M de NaCl em metade das amostras de cada efluente e por fim um ajuste de pH para 2 na amostra TH (a amostra C já apresentava um pH próximo de 2 por isso não foi necessário ajuste). Tal como referido anteriormente, nos frascos de vidro adicionou-se a cortiça e 45

mL de efluente (fazendo-se sempre um duplicado e branco para cada amostra) e colocou-se no agitador durante 24 horas. Passado o tempo previsto retirou-se a cortiça das amostras (com ajuda de uma espátula), verteu-se para um balão de 100 mL e completou-se o volume com água destilada. As amostras foram analisadas para determinação de O&G pelo método mencionado na secção 2.3..

2.4.2. Determinação da isotérmica de equilíbrio e cinética de sorção

Os ensaios para determinação da **isotérmica de equilíbrio** foram preparados usando diversas dosagens de cortiça para um mesmo tempo de agitação (24 horas) e para uma temperatura constante de 25°C. Preparou-se uma emulsão de efluente sintético com uma razão de 60% de sabão para 40% de óleo de girassol (para O&G total de 200 mg.L⁻¹) e 0,2 M de NaCl, ajustou-se o pH desta para aproximadamente 2 e colocou-se cerca de 45 mL em tubos de vidro com dosagens de cortiça entre 0,4 e 2,2 g.L⁻¹ (para cada dosagem fez-se um duplicado e triplicado e 6 brancos no total da experiência). Como mencionado anteriormente os tubos foram colocados no agitador durante 24 horas. Ao fim deste tempo a cortiça foi retirada e o volume transladado para um balão de 100 mL, perfazendo-se este com água destilada. Cada amostra foi analisada para determinação da concentração de O&G pelo método FTIR.

Os estudos de **cinética de sorção** foram realizados com um efluente sintético com a mesma composição (60% de sabão, 0,2 M de NaCl e pH 2). A concentração de cortiça foi mantida em todas as amostras (cerca de 3,4 g.L⁻¹) e variou-se o tempo de agitação (entre 0,5 e 6 horas). Tal como na isotérmica, preparou-se a emulsão e adicionou-se 45 mL desta a cada tubo de vidro, no qual tinha sido adicionada a cortiça (para cada tempo foi também preparado um duplicado e um branco). Os tubos de vidro foram postos a agitar no agitador durante os tempos determinados. No final dos tempos a cortiça foi retirada e o efluente transportado para um balão de 100 mL sendo posteriormente preenchido com água destilada e analisado para determinação da concentração de O&G pelo método de FTIR.

2.4.3. Experiências em reator perfeitamente agitado (RPA)

No RPA foram feitas 6 experiências, onde se variaram diversos fatores, nomeadamente a presença ou não de sabões, a dosagem de cortiça, o pH e a velocidade de agitação. Desta forma seria possível determinar a influência de alguns destes fatores na sorção do óleo na cortiça e implicitamente no tratamento do efluente em si.

Numa primeira experiência adicionaram-se aproximadamente 6 g de cortiça ao reator (cerca de 4 g.L⁻¹) o qual foi alimentado por uma emulsão com 0,2 M de NaCl, cerca de 200 mg.L⁻¹ de óleo (sem sabões) e ajustada a pH 6, que tinha sido emulsionada por agitação no TURRAX a 11600 rpm. Nesta experiência retiraram-se amostras ao longo de 76 horas na entrada e saída do reator, sendo estas posteriormente analisadas para determinação da concentração de O&G pelo método FTIR.

Fizeram-se uma segunda e terceira experiência sem cortiça (designadas Brancos). Na segunda experiência a emulsão preparada foi semelhante às duas anteriores, ou seja, uma concentração de NaCl de 0,2 M, 200 mg.L⁻¹ de óleo e pH 6. Na terceira mudaram-se algumas condições da emulsão, nomeadamente a adição de sabões (para se tentar obter uma emulsão mais estabilizada) com uma proporção de 60% para 40% de óleo no total de O&G e o pH foi acidificado para 2. Esta última teve uma duração de 11 horas.

Para a quarta experiência foi preparada uma emulsão com 60% de sabões e 40% de óleo, uma solução de 0,2 M de NaCl e pH 2. No reator adicionaram-se cerca de 1,5 g de cortiça (de forma a obter uma menor dosagem de cortiça). O tempo de duração da experiência foi de 32 horas, durante o qual se retiraram amostras que foram posteriormente analisadas pelo método FTIR.

Para a quinta experiência a emulsão foi preparada com sabões (cerca de 60%), 0,2 M de NaCl e acidificada para pH 2. No reator foram adicionados aproximadamente 5,1 g de cortiça (3,4 g.L⁻¹ de forma a ser a mesma concentração que o estudo da cinética). Esta experiência teve a duração de 32 horas, durante este tempo retiraram-se amostras na entrada e saída do reator, para serem posteriormente analisadas pelo método FTIR.

Por último fez-se uma experiência onde se variou a velocidade de agitação dentro do reator, passando de cerca de 250 rpm para 500 rpm. A emulsão foi preparada exatamente como a da experiência anterior. A duração desta experiência foi de 12 horas, durante esse tempo retiraram-se diversas amostras para análise da concentração de O&G pelo método FTIR.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção apresentam-se os principais resultados obtidos do trabalho laboratorial desenvolvido. Esta secção divide-se em 3 subcapítulos, onde se apresentam os resultados da caracterização do efluente real, ensaios de sorção com o efluente real e com o efluente sintético e as experiências com o reator perfeitamente agitado (RPA).

3.1.Efluente Real

3.1.1. Caracterização

Tal como foi referido anteriormente, para a caracterização do efluente real mediram-se vários parâmetros, como o pH, condutividade, carência química de oxigénio (CQO), carbono orgânico dissolvido (COD), iões e concentração de O&G. Para isso utilizaram-se as duas amostras referidas de efluente real, uma recolhida do tanque de homogeneização (TH) da estação de tratamento de águas residuais industriais e outra da saída de efluente da linha de ceras (C).

Na Tabela 2 são apresentados os resultados dos parâmetros pH, condutividade, COD, CQO, principais iões e concentração de O&G.

Tabela 2 - Caracterização dos efluentes: pH, condutividade, COD, CQO, principais iões e O&G.

Amostra	C	TH
pH	1,95 ± 0,01	7,37 ± 0,01
Condutividade (mS.cm ⁻¹) a 25°C	9,84 ± 0,01	5,28 ± 0,01
COD (mg C.L ⁻¹)	190 ± 2	372 ± 2
CQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1677 ± 53	4470 ± 131
Na ⁺ (g.L ⁻¹)	1,27 ± 0,07	1,41 ± 0,07
Cl ⁻ (g.L ⁻¹)	1,36 ± 0,03	0,85 ± 0,03
SO ₄ ²⁻ (g.L ⁻¹)	1,34 ± 0,05	0,97 ± 0,05
PO ₄ ³⁻ (mg.L ⁻¹)	114 ± 8	139 ± 8
O&G (mg.L ⁻¹)	484 ± 55	1448 ± 159

Uma observação relevante destes resultados tem a ver com a diferença de pH entre as duas amostras, a qual era esperada tendo em conta a origem dos efluentes. Tal como foi explicado anteriormente, o efluente C provém da lavagem da centrífuga de *winterização* com ácidos fortes para destabilização da emulsão e recuperação das ceras e por isso já se previa que apresentaria um carácter ácido.

Quanto à condutividade, esta é maior para o efluente C devido, em parte, ao carácter ácido, uma vez que os iões H^+ apresentam elevada condutividade (Sawyer et al. 2003).

O COD é superior na amostra TH apesar de a gama de grandeza para as duas amostras ser a mesma.

A CQO determinada é bastante superior para a amostra TH sugerindo que esta amostra apresenta maior quantidade de matéria orgânica suscetível de ser oxidada por meios químicos.

Os principais iões encontrados foram os mesmos para as duas amostras, com quantidades semelhantes, e são o sódio (Na^+), o cloreto (Cl^-), o sulfato (SO_4^{2-}) e ainda, apesar de em menor quantidade, o fosfato (PO_4^{3-}). Outros iões foram detetados mas em concentrações demasiado pequenas para serem considerados.

Por fim, a concentração de óleos e gorduras para as duas amostras também foi contabilizada. Apesar de elevada para os dois tipos de amostras, a concentração de O&G é claramente superior na amostra proveniente do tanque de homogeneização, tal como se esperava uma vez que neste tanque se juntam todos os efluentes dos vários processos da refinação.

Com os principais iões detetados nas amostras calculou-se a força iónica de cada amostra, como forma de determinação da concentração de iões e das interações eletrostáticas entre eles, pela equação 3:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i \cdot z_i^2 \quad (3)$$

Onde I é a força iónica, c_i é a concentração molar do ião ($mol.L^{-1}$) e z_i é a carga do ião.

Tabela 3 – Contribuição para a força iónica dos principais iões.

Iões	Na ⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Total
I (C) (mol.L ⁻¹)	0,028	0,019	0,028	0,005	0,080
I (TH) (mol.L ⁻¹)	0,031	0,012	0,020	0,007	0,069

Na

Tabela 3 apresentam-se os resultados da contribuição para a força iónica de cada um dos iões analisados e a força iónica de cada amostra. De acordo com a tabela, os iões que mais contribuem para a força iónica são o sódio e o sulfato.

3.1.2. Ensaio de sorção

Após a realização de ensaios de sorção com cada amostra, sem e com ajuste da força iónica, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 2.

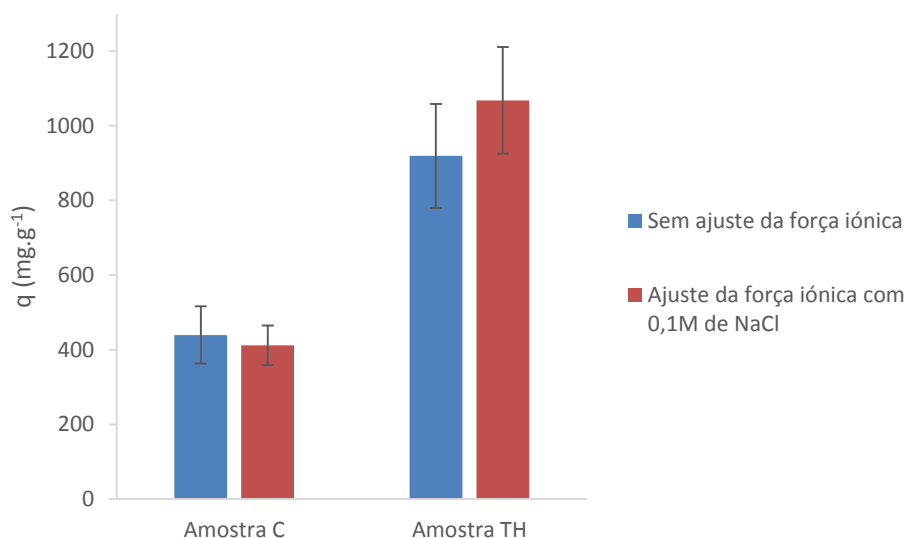


Figura 2 - Ensaio de sorção nas amostras com e sem ajuste da força iónica.

Verifica-se que o ajuste da força iónica não influencia muito significativamente a capacidade de sorção do óleo por parte da cortiça. Com a amostra TH, após o ajuste com 0,1 M de NaCl a capacidade de sorção aumenta um pouco, mas o aumento verificado está no limite do erro, pelo que se pode concluir que o aumento da força iónica não afeta significativamente a capacidade de sorção.

Os resultados indicam capacidades de sorção diferentes para as duas amostras de efluente. Para a amostra C tem-se uma capacidade de sorção de $439 \pm 77 \text{ mg.g}^{-1}$ sem ajuste iónico e $411 \pm 53 \text{ mg.g}^{-1}$ com ajuste iónico, enquanto para a amostra TH a capacidade de sorção sem ajuste é de $919 \pm 140 \text{ mg.g}^{-1}$ e com ajuste é de $1068 \pm 143 \text{ mg.g}^{-1}$. A amostra TH apresenta maior capacidade de sorção, o que está de acordo com a maior concentração de O&G em solução.

Pode-se ainda apresentar os resultados em percentagem de remoção de óleos e gorduras em cada amostra, tal como mostra a Figura 3.

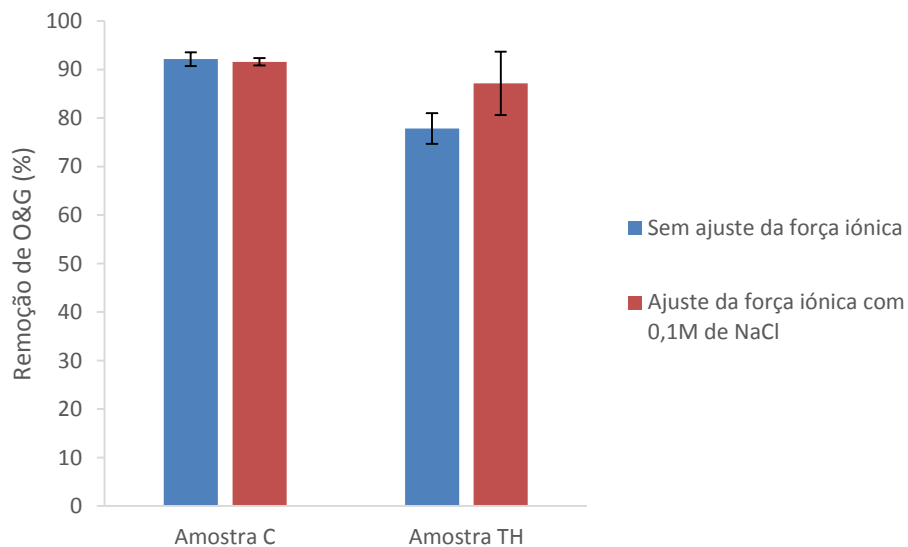


Figura 3 - Percentagem de remoção de O&G para as amostras sem e com ajuste da força iónica.

3.2. Efluente sintético

3.2.1. Isotérmica de equilíbrio

Para avaliar a razão sólido/líquido mais favorável à sorção foi efetuada uma isotérmica de equilíbrio com concentrações de granulado de cortiça entre 0,4 e 2,2 mg.L^{-1} (Figura 4).

Para o ajuste desta isotérmica utilizou-se uma equação linear do tipo

$$q_M = K_p \cdot C_M \quad (4)$$

onde q_M é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente no equilíbrio, mg.g^{-1} ; K_p é o coeficiente de partição, L.g^{-1} e C_M é a concentração de equilíbrio do

adsorvato na solução, mg.L^{-1}) (Sawyer et al. 2003) e ainda a equação de Freundlich (Freundlich 1907)

$$q_M = K_F \cdot C_M^{1/n} \quad (5)$$

onde K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich, $\text{mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ e n é um parâmetro empírico que representa a intensidade da adsorção.

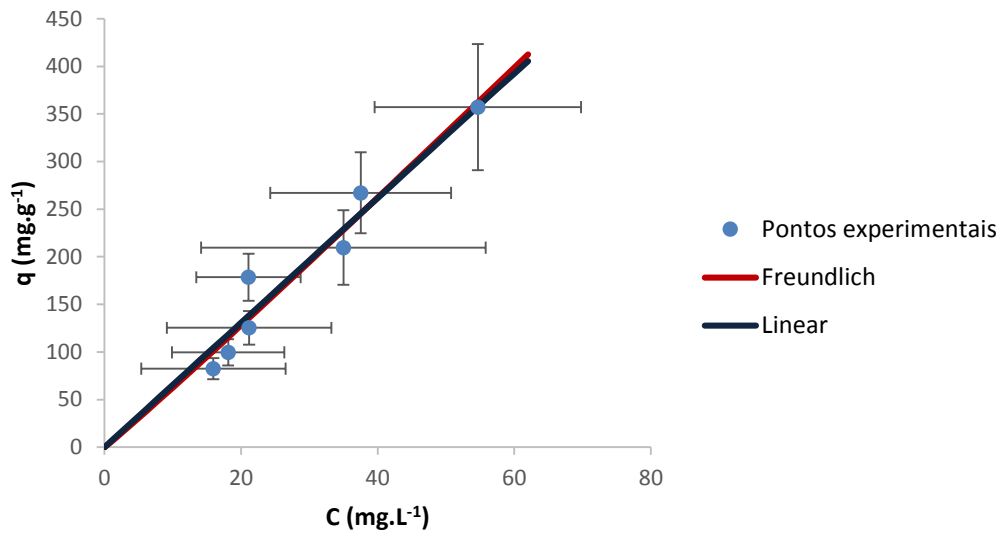


Figura 4 - Ajuste do modelo linear e de Freundlich à isotérmica de equilíbrio.

Através do *software Fig.P* (Fig. P Software Corporation, Biosoft, USA) fizeram-se os ajustes obtendo-se um $K_p = 6,5 \pm 0,3 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1}$ e $r^2 = 0,942$ para o modelo linear. Para o modelo de Freundlich os principais parâmetros obtidos foram $K_F = 6 \pm 3 \text{ mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$, $n = 1,0 \pm 0,1$ e $r^2 = 0,941$. Verifica-se que os ajustes dos modelos são praticamente idênticos, principalmente porque o n do modelo de Freundlich é muito próximo da unidade, portanto a equação aproxima-se da linear.

Um outro modelo poderia ter sido usado, nomeadamente o modelo de Langmuir (Langmuir 1918), contudo este não pode ser aplicado ao caso de estudo porque supõe que haja uma tendência para uma saturação do sorvente, o que não se verifica. O processo de sorção dos O&G na cortiça é um processo de partição.

Através das concentrações inicial e final de cada amostra foi também possível determinar a percentagem de remoção de O&G em função da dosagem de cortiça (Figura 5), pela equação:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{c_i - c_f}{c_i} \times 100 \quad (6)$$

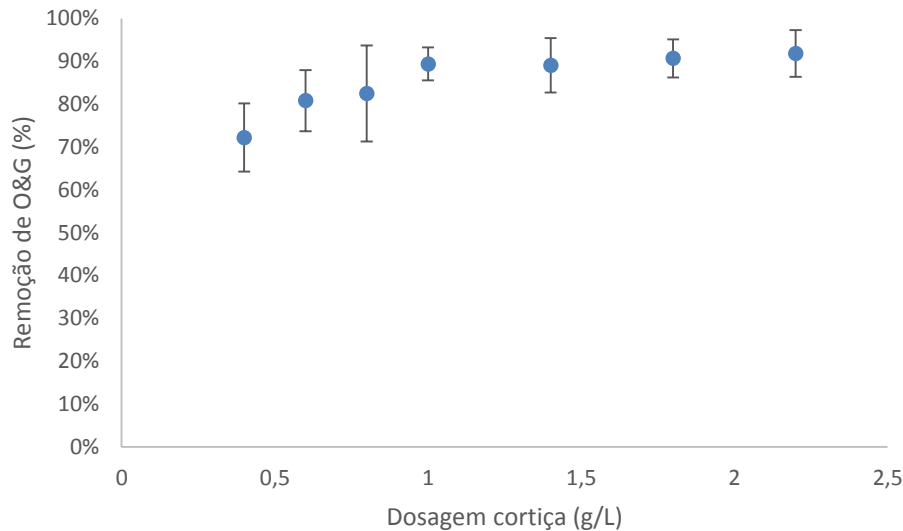


Figura 5 - Percentagem de remoção de O&G na isotérmica de equilíbrio.

Verifica-se que até uma dosagem de 1 g.L⁻¹ a percentagem de remoção cresce substancialmente e a partir desse ponto há quase que uma estabilização da remoção. Apesar disso o valor mais elevado de remoção deu-se com uma dosagem de 2,2 g.L⁻¹ com 92 ± 5% de remoção, mas não muito diferente da remoção com dosagem de 1 g.L⁻¹ que foi de 89 ± 4%. Os resultados sugerem que, até 1 g.L⁻¹, uma maior dosagem de cortiça favorece o processo de remoção. No entanto, se tivermos em conta o erro, não há diferenças significativas entre a remoção obtida para as diferentes concentrações de cortiça.

3.2.2. Cinética de sorção

Para o ajuste dos pontos experimentais da cinética de sorção testaram-se 3 modelos de ajuste, nomeadamente um modelo de pseudo-primeira-ordem, um de pseudo-segunda-ordem (PSO) e um modelo de transferência de massa (TM). O primeiro modelo não se

adequava aos dados uma vez que estes tendem para um patamar máximo, ao contrário do que se verifica com este modelo.

O **modelo de pseudo-segunda-ordem** é um modelo empírico que se expressa pela equação 7 (Ho and McKay 1999):

$$q = \frac{k.t.q_{eq}^2}{1+k.t.q_{eq}} \quad (7)$$

Onde q é a capacidade (mg.g^{-1}) no tempo t (h), q_{eq} é a capacidade no equilíbrio (mg.g^{-1}) e k é a constante cinética de segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$).

No **modelo de transferência de massa** a fórmula usada para o cálculo da capacidade de sorção teve como base uma dedução englobando o modelo de resistência no filme, o balanço ao reator fechado, a lei de equilíbrio e o balanço de massa no filme (igualdade de fluxos).

O modelo de resistência no filme reporta a resistência à transferência de massa no filme e considera desprezável a resistência à transferência de massa no interior da partícula.

O balanço ao reator fechado é dado por:

$$-V \frac{dC_p}{dt} = W \frac{dq}{dt} \quad (8)$$

Considerando uma isotérmica linear:

$$\frac{dq}{dt} = K \frac{dC_p}{dt} \quad (9)$$

e a partir do balanço de massa no filme, considerando o número de moles que se difundem no líquido igual ao número de moles que entram na superfície da partícula, obtém-se uma equação:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{1}{\xi_m \cdot \tau_f} [1 - (1 + \xi_m) \cdot y] \quad (10)$$

Após derivação e manipulação, obtém-se:

$$q = \frac{q_0}{(1+\xi_m)} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{(1+\xi_m)}{\xi_m} \cdot \frac{t}{\tau_f} \right] \right\} \quad (11)$$

Onde

$$\xi_m = \frac{W \cdot q_0}{V \cdot C_{b0}}; \tau_f = \frac{\varepsilon_b}{(1-\varepsilon_b)} \cdot \frac{1}{K_f \cdot a_p}; a_p = \frac{3}{r_p} \text{ e } \varepsilon_b = \frac{V}{V_r}$$

q é a quantidade de adsorvato por unidade de massa de adsorvente ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); q_0 é a capacidade inicial mássica ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$); t é o tempo (s); τ_f é o tempo de difusão no filme (h); ξ_m é o fator de capacidade mássica; W é a massa de adsorvente (g); C_{b0} é a concentração inicial no líquido ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); a_p é a área da partícula de bioadsorvente por unidade de volume (cm^{-1}); K_f é o coeficiente de transferência de massa no filme ($\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$); r_p é o raio da partícula esférica (cm); ε_b é a porosidade; V é o volume de fluído (L) e V_r é o volume do reator (L).

Com o *software* Fig.P® ajustaram-se os dois modelos aos resultados experimentais. Na Figura 6 estão apresentados os pontos experimentais obtidos e as linhas correspondentes aos dois modelos.

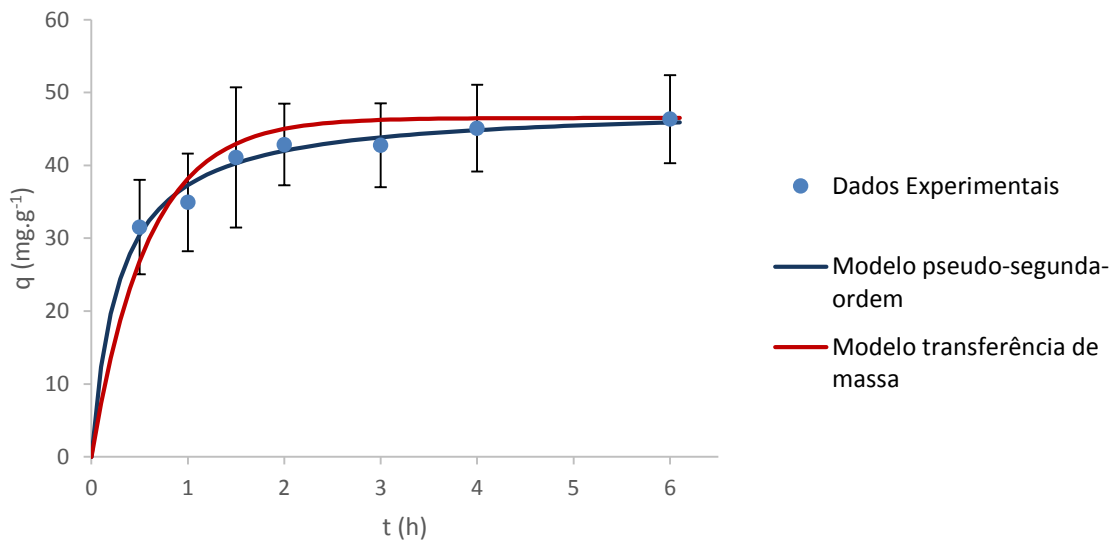


Figura 6 - Representação dos dois modelos de ajuste da cinética.

A partir dos resultados da Figura 6 pode concluir-se que o processo de sorção é rápido, com uma subida abrupta da capacidade de sorção na primeira hora de experiência. O equilíbrio é atingido, mais ou menos, ao fim de 2 horas, com uma concentração final média de $6 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e uma capacidade de sorção máxima de $46 \pm 6 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ (após 6 horas de experiência).

Quanto ao ajuste dos modelos, graficamente parece que o modelo de pseudo-segunda-ordem é aquele que se ajusta melhor, contudo, o modelo de transferência de massa, como

se baseia em conceitos teóricos relacionados com a ocorrência de um filme ao redor da partícula de adsorvente, poderá ser considerado mais correto. Seriam, no entanto, precisos mais estudos para verificar se este modelo de facto traduz melhor o que realmente ocorre no processo.

O modelo de pseudo-segunda-ordem foi determinado de acordo com a Equação 7, tendo-se obtido as variáveis $k = 0,07 \pm 0,02 \text{ g.mg}^{-1}.\text{h}^{-1}$ e $q_{eq} = 49 \pm 1 \text{ mg.g}^{-1}$, com um coeficiente de correlação $r^2 = 0,946$.

O modelo de transferência de massa, determinado pela Equação 11, teve como principais parâmetros, determinados e calculados, os representados na Tabela 4.

Tabela 4 - Principais parâmetros do modelo de transferência de massa.

$q_0 \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	ξ_m	$\tau_f \text{ (s)}$	$K_f \text{ (cm.s}^{-1}\text{)}$	r^2
1041,1	21,39	2193 ± 331	$(3,6 \pm 0,6) \times 10^{-3}$	0,691

Pode-se ainda obter um gráfico onde se representa a remoção de O&G em função do tempo de experiência (Figura 7).

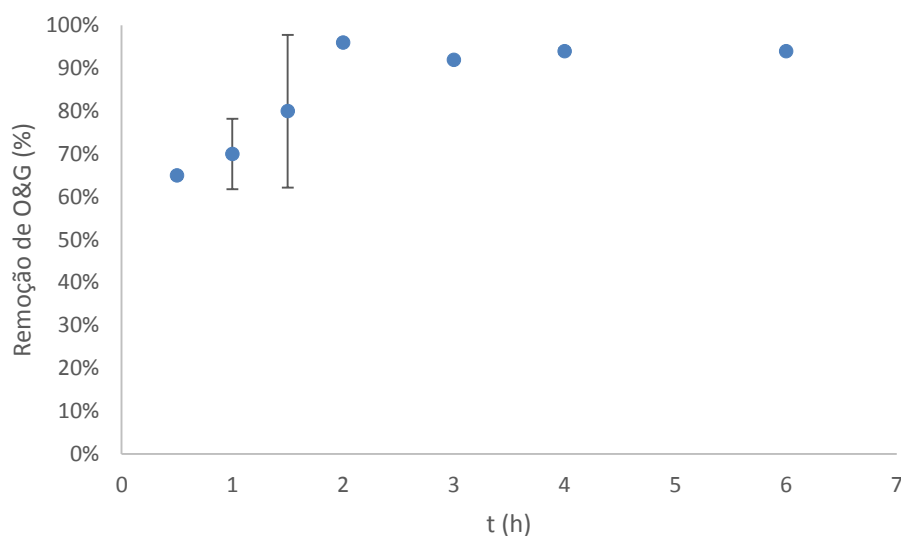


Figura 7 - Representação da remoção de O&G ao longo da experiência.

Constata-se que, tal como a capacidade de sorção, a remoção do óleo também aumenta ao longo do tempo e a partir das 2 horas de experiência tende para um patamar máximo onde estabiliza. É nessas mesmas 2 horas de experiência que se verifica a capacidade máxima de remoção, cerca de $96 \pm 1\%$.

3.3. Processo em contínuo – Reator Perfeitamente Agitado, RPA

Após o estudo da isotérmica de equilíbrio e da cinética de sorção passou-se a estudar a sorção do óleo pelo granulado de cortiça num reator perfeitamente agitado. Fez-se um conjunto de seis experiências onde se variou a concentração de cortiça, a mistura ou não de sabões no emulsionado, o pH e a velocidade de agitação.

3.3.1. Experiência 1

Numa primeira experiência utilizou-se uma emulsão de alimentação do reator com uma concentração média de entrada de O&G de $169,9 \text{ mg.L}^{-1}$ sem sabão e uma dosagem de cortiça de 4 g.L^{-1} .

Após 76 horas de experiência, e com amostras tiradas ao longo do tempo, obtiveram-se os resultados apresentados na Figura 8.

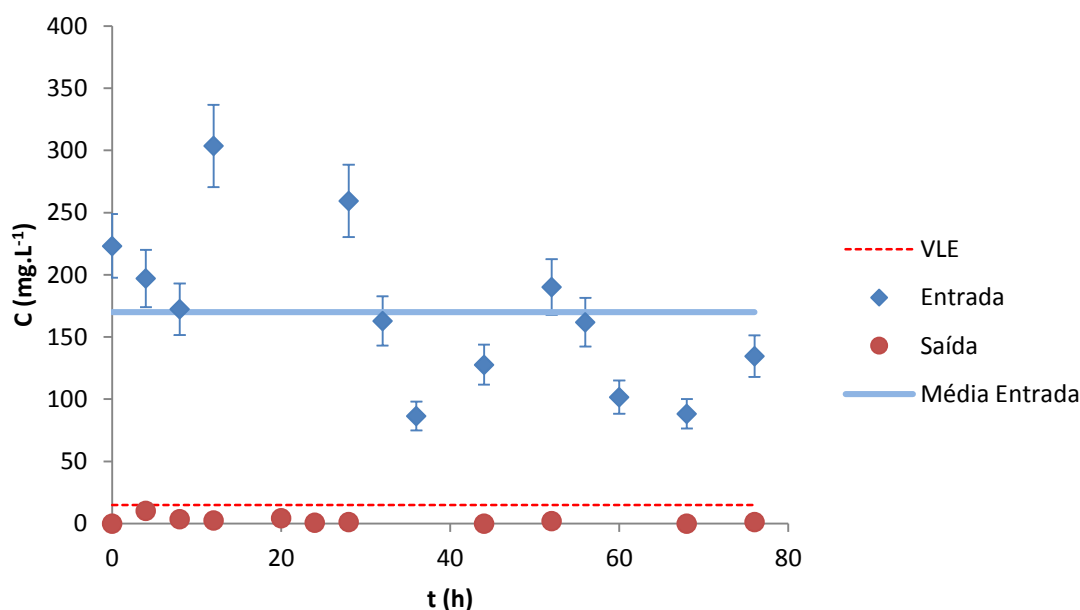


Figura 8 - Concentrações de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, óleo, pH 6; $Q = 10 \text{ mL.min}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $m_{\text{cortiça}} = 6 \text{ g}$; $V_{\text{reator}} = 1,5 \text{ L}$).

Apesar das variações constantes das concentrações de entrada, na saída as concentrações eram sempre muito baixas, próximas de zero, nunca tendo ultrapassado o valor limite de emissão Decreto-Lei nº 236/98 (1998). Estas concentrações de saída não seriam esperadas durante um tempo tão longo, podendo atribuir-se como causas o óleo ficar agarrado às tubagens e paredes do reator ou a emulsão não ser suficientemente estável e destabilizar antes da entrada no reator, ficando o óleo no recipiente de entrada. Poder-se-ia inferir que

a cortiça estivesse a absorver todo o óleo até ao ponto de saturação, contudo, estudos de isotérmicas feitos anteriormente previam que o ponto de saturação fosse antes das 76 horas, logo as outras razões seriam mais prováveis.

Aquando da recolha de amostras na entrada e saída do reator ao longo do tempo foi também medido o pH, mantendo-se este relativamente constante à entrada e à saída na gama de $6,00 \pm 0,07$.

3.3.2. Branco

Para se verificar se era a cortiça que estava a sorver o óleo na experiência anterior ou se este destabilizava ou ficava retido ao longo das tubagens e paredes do reator, procedeu-se a uma experiência sem cortiça, com a emulsão preparada só com óleo, com uma concentração média de entrada de O&G de $106,6 \text{ mg.L}^{-1}$. Os resultados obtidos nesta experiência estão apresentados na Figura 9.

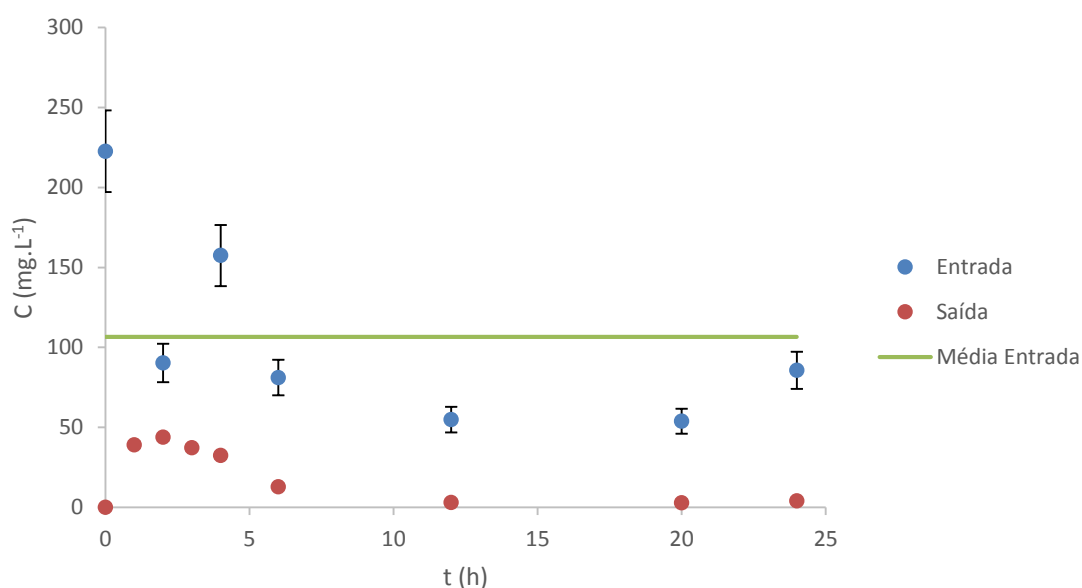


Figura 9 - Concentrações à entrada e saída do reator sem cortiça (emulsão 0,2M NaCl, óleo, pH 6; $Q = 10 \text{ mL.min}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; $V_{\text{reator}} = 1,5 \text{ L}$).

Verifica-se que apesar de no início da experiência ter havido um aumento da concentração de óleo na saída do reator esta concentração voltou a diminuir e até às 24 horas de experiência manteve-se praticamente nula (4 mg.L^{-1} em $t = 24 \text{ h}$). Apesar de na concentração de entrada também ter havido variações bastante significativas, não seria de esperar que após 24 horas a concentração de saída se mantivesse muito próxima de zero. Assim, tal como mencionado anteriormente, podem-se sugerir algumas causas, como a

destabilização da emulsão ou mesmo o óleo ficar retido nas tubagens e paredes do reator resultando em concentrações de saída praticamente nulas.

Procedeu-se também neste ensaio à medição do pH na entrada e saída do reator em cada ponto de amostragem. Os valores de pH medidos mantiveram-se na gama $6,0 \pm 0,1$ durante toda a experiência.

3.3.3. Branco com sabões

Como com a emulsão anteriormente experimentada não se obtinha condições de agitação correspondentes a um reator perfeitamente agitado, experimentou-se uma nova emulsão, que se previa mais estável que a anterior, na qual estavam também dissolvidos sabões.

Com esta nova emulsão, fez-se inicialmente uma experiência sem cortiça, com uma concentração média de entrada de O&G de $208,2 \text{ mg.L}^{-1}$.

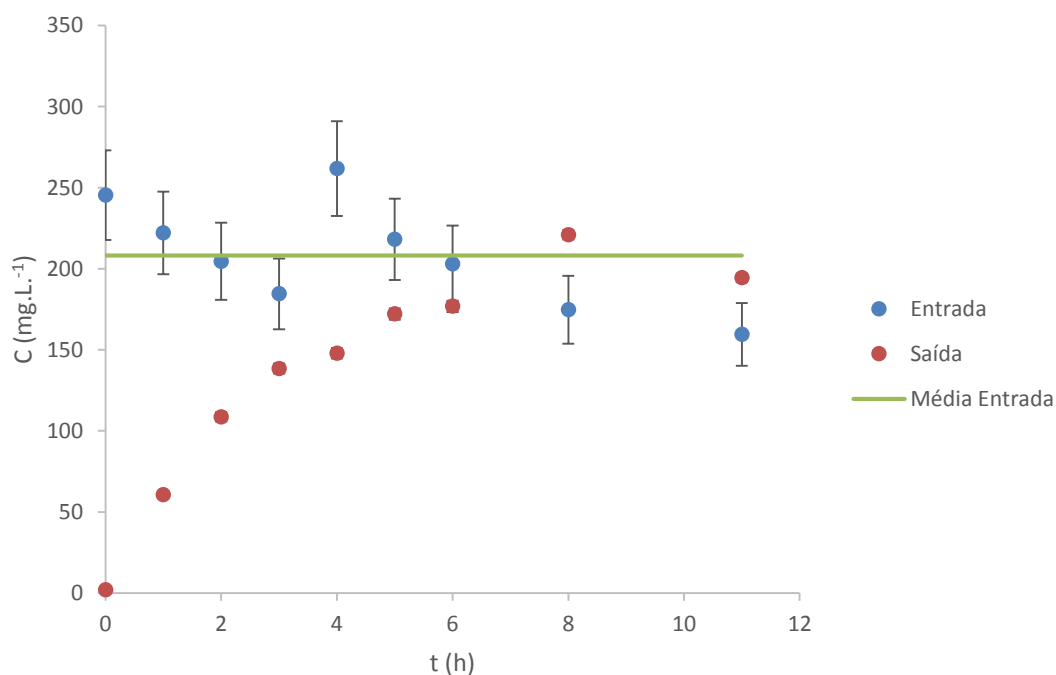


Figura 10 - - Concentrações à entrada e saída do reator sem cortiça (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; $Q = 10 \text{ ml.min}^{-1}$ e $T = 25^\circ\text{C}$; $V_{\text{reator}} = 1,5 \text{ L}$).

Observa-se agora uma subida da concentração de O&G crescente na saída do reator, tal como seria esperado, até atingir a concentração de entrada. Consegue-se assim obter um resultado aceitável para o ensaio sem cortiça.

Com os resultados obtidos nesta experiência foi possível calcular o tempo de residência das moléculas de óleo no reator pela curva F de Danckwerts.

A curva de Danckwerts que representa a entrada em degrau num RPA pode ser dada por:

$$F(t) = 1 - \exp\left(-\frac{1}{\tau}t\right) \quad (12)$$

Com $F(t) = \frac{C_s}{C_e}$ onde C_s é a concentração à saída do reator no tempo t , mg.L^{-1} ; C_e é a concentração média de entrada, mg.L^{-1} ; τ é o tempo de residência, h e t é o tempo de experiência, h.

Através do *software* Fig.P fez-se o ajuste do modelo aos dados experimentais e obteve-se a curva representada na Figura 11.

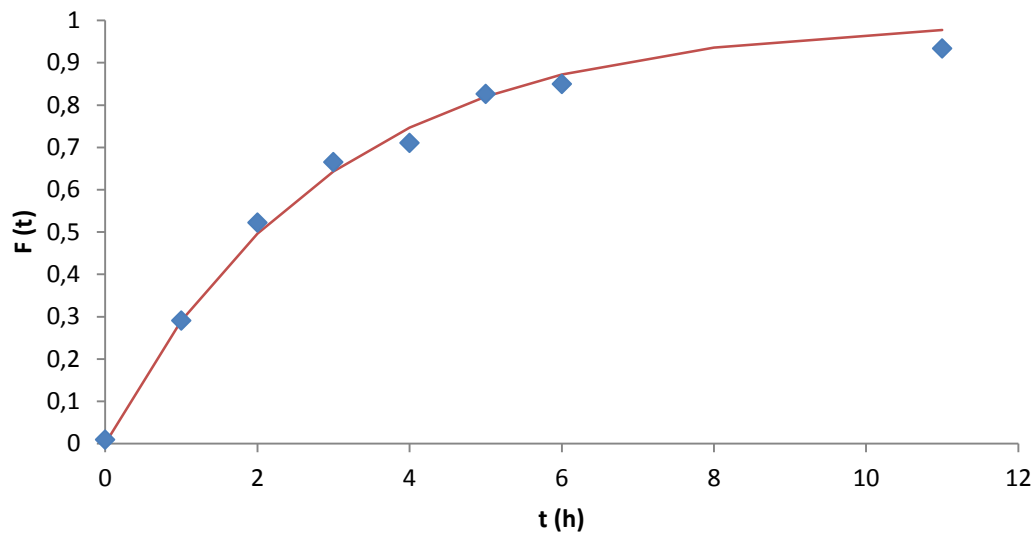


Figura 11 - Representação da curva F de Danckwerts.

A partir da curva de Danckwerts obteve-se um tempo de residência $\tau = 2,91 \pm 0,09$ h com um $r^2 = 0.995$.

Calculou-se ainda o tempo de residência teórico pela fórmula $\tau_{teórico} = \frac{\varepsilon V}{Q}$ (onde V é o volume do reator, L, Q o caudal, L.h^{-1} e ε é a densidade do óleo). Obteve-se assim um tempo de residência teórico de 2,5 horas. O tempo de residência determinado experimentalmente é maior do que o teórico, possivelmente devido a perdas nas tubagens e paredes do reator e devido à incerteza experimental na determinação de O&G, mas como a diferença não é muito elevada, assumiu-se que o reator está bem agitado.

Nesta experiência o reator foi alimentado com uma solução a $\text{pH}=2$. O valor do pH foi medido em cada ponto, à entrada e à saída, obtendo-se valores na gama de $\text{pH}=2,0 \pm 0,1$. O ajuste do pH para 2 foi resultado de experiências realizadas anteriormente com o efluente com sabões onde determinaram que a melhor remoção de óleos e gorduras seria com este carácter ácido.

3.3.4. Experiência 2

Após o estudo dos brancos, fez-se mais uma experiência com cortiça no RPA (dosagem de 1 g.L^{-1}) e com uma concentração média de entrada de O&G de $227,0 \text{ mg.L}^{-1}$.

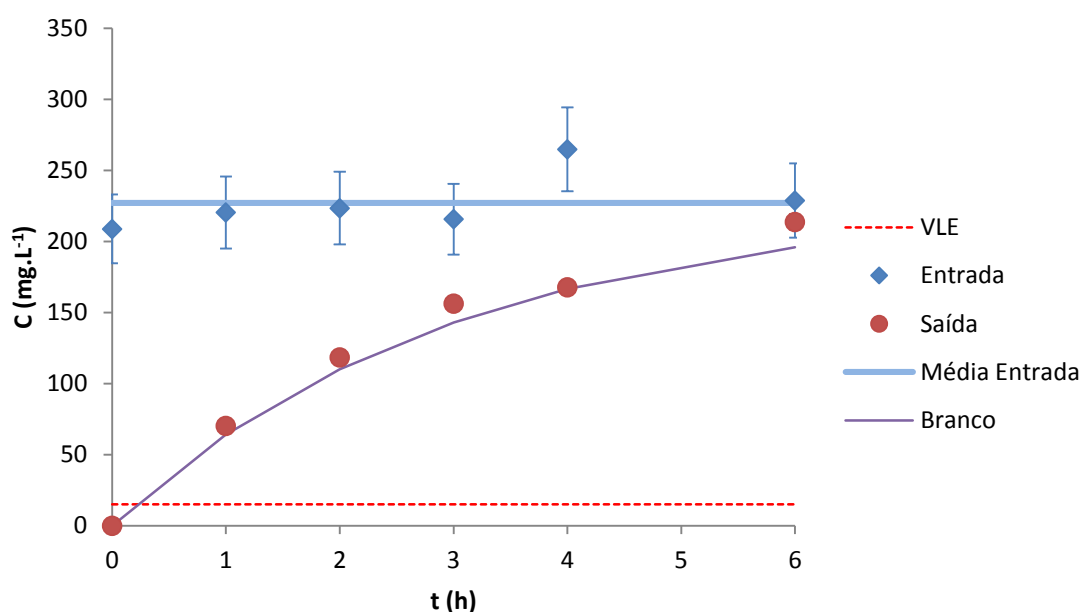


Figura 12 - Concentrações de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo; $Q=10 \text{ mL.min}^{-1}$; $\text{pH}=2$; $T=25^\circ\text{C}$ e $m_{\text{cortiça}}=1,5 \text{ g}$; $V_{\text{reator}}=1,5 \text{ L}$)

Nesta experiência os valores de concentração obtidos foram praticamente iguais à curva do branco, calculada a partir do tempo de residência determinado experimentalmente e da concentração média de entrada nesta experiência, também representada na Figura 12, podendo afirmar-se que nestas condições não se verifica remoção de O&G por parte da cortiça.

Também nesta experiência os valores de pH nas correntes de entrada e de saída mantiveram-se constantes, próximos do pH inicial da solução de alimentação, $\text{pH}=2,0 \pm 0,1$.

3.3.5. Experiência 3

Como na experiência anterior não se verificou sorção de O&G por parte da cortiça, optou-se por fazer mais uma experiência com uma dosagem de cortiça superior (5,1 g, correspondendo a uma dosagem de 3,4 g.L⁻¹) mantendo-se as outras condições experimentais.

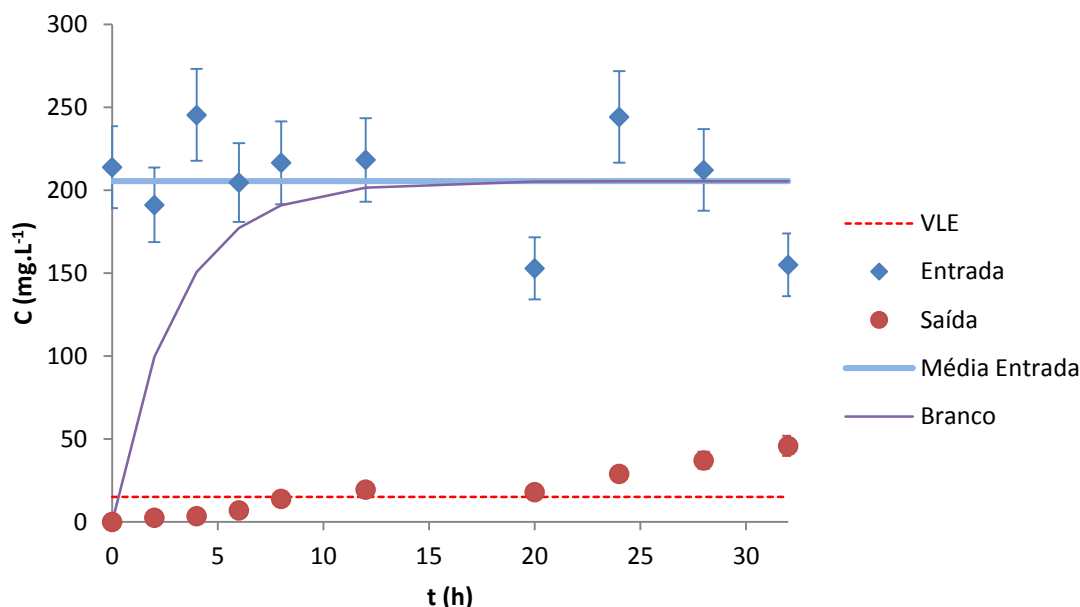


Figura 13 - Concentrações de O&G na entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; Q=10ml.min⁻¹; T=25°C e m_{cortiça}=5,1g; V_{reator}=1,5 L).

Com esta dosagem de cortiça já é possível referir que ocorre sorção de óleo, mesmo por comparação da curva do branco, calculada a partir do tempo de residência determinado experimentalmente e da concentração média de entrada nesta experiência, também representada.

Ao fim de 32 horas deu-se por terminada a experiência porque a concentração de saída já era bastante superior ao valor limite de emissão estipulado pelo Decreto-Lei nº236/98. Verifica-se que às 8 horas de experiência a concentração de O&G à saída ainda era inferior ao VLE, cerca de $14 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$, mas às 12 horas este limite já teria sido ultrapassado, sendo cerca de $20 \pm 2 \text{ mg.L}^{-1}$, não fazendo sentido por isso continuar com o tratamento.

Avaliou-se ainda a capacidade de sorção da cortiça através da integração pela regra dos trapézios com subtração do volume que fica dentro do reator (Figura 14). A quantidade sorvida q , em mg.g⁻¹, após um tempo de reação t_n , foi calculada pela integração da área

entre os perfis da concentração de entrada e saída pela regra dos trapézios, subtraída do volume de efluente tratado dentro do reator, pela equação:

$$q = \frac{\sum_{i=2}^n \left(\frac{Q \times ((c_{et_i} - c_{st_i}) + (c_{et_{i-1}} - c_{st_{i-1}}))}{2} \times (t_i - t_{i-1}) \right) - c_{st_n} \times V_r}{m_c} \quad (13)$$

Onde n representa o ponto experimental retirado no tempo t_n , i os pontos experimentais anteriores e iguais ao ponto n , C_e as concentrações de entrada (mg.L^{-1}), C_s as concentrações de saída (mg.L^{-1}), V_r o volume do reator (L), e m_c a massa de cortiça (g).

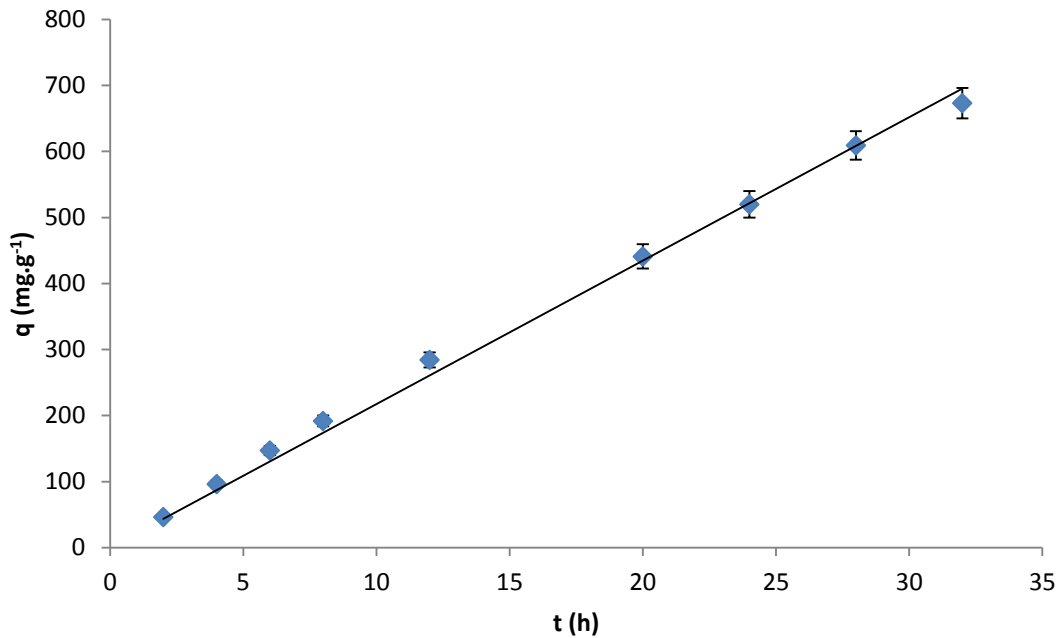


Figura 14 – Quantidade sorvida na cortiça na experiência 3.

Procedeu-se a um ajuste linear da variação da quantidade sorvida na cortiça com o tempo, obtendo-se a equação $q = 21,73.t$ (onde q é a quantidade sorvida, mg.g^{-1} e t é o tempo, h) com $r^2 = 0,996$. Pelo coeficiente de correlação vê-se que a quantidade sorvida neste caso apresenta um ótimo ajuste a uma equação linear, podendo afirmar-se que esta capacidade aumenta de forma linear com o tempo. Pode-se ainda referir que nas 8 horas de experiência (antes do valor de saída ultrapassar o VLE) a quantidade sorvida foi de $192 \pm 8 \text{ mg.g}^{-1}$ e no final da experiência, às 32 horas, era de $673 \pm 23 \text{ mg.g}^{-1}$.

Como nas experiências anteriores, o pH manteve-se constante nas correntes de entrada e saída e na gama $\text{pH}=2,0 \pm 0,1$.

3.3.6. Experiência 4

De forma a apresentar outras condições de operação, fez-se um estudo onde se aumentou a velocidade de agitação da cortiça no interior do reator mantendo todas as outras condições da experiência precedente.

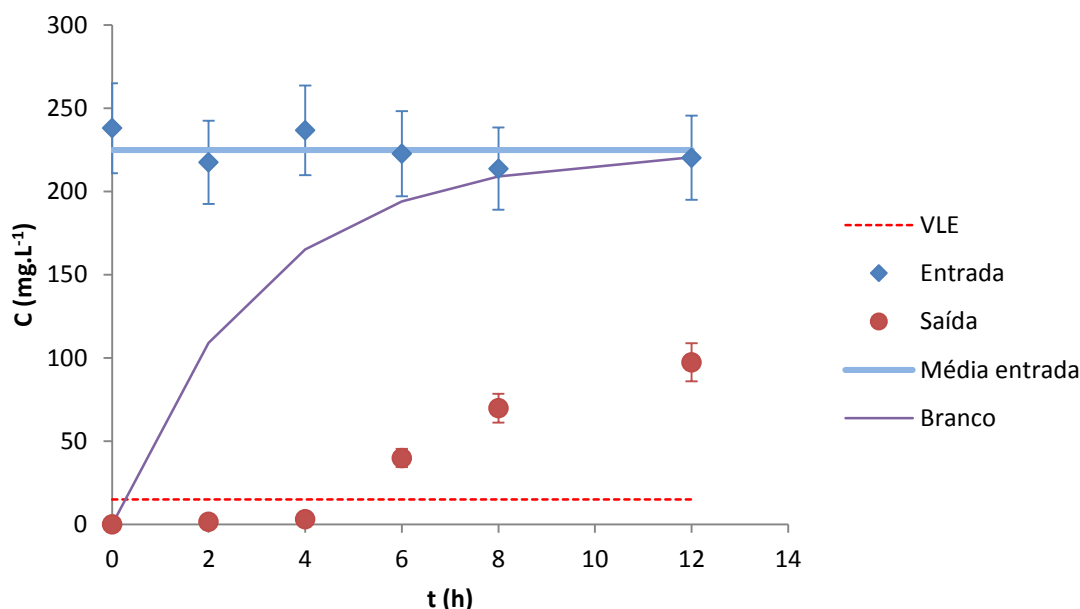


Figura 15 - Concentração de O&G à entrada e saída do reator (emulsão 0,2M NaCl, 60% sabão, 40% óleo, pH 2; $Q=10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; $T=25^{\circ}\text{C}$; $m_{\text{cortiça}}=5,1\text{g}$; $v=500\text{rpm}$; $V_{\text{reator}}=1,5 \text{ L}$).

Nas primeiras 4 horas de experiência o aumento de concentração de O&G à saída foi muito baixo, apesar de sempre crescente. Entre as 4 e as 6 horas de experiência verifica-se um crescimento abrupto da concentração na saída (passando de $3,0 \pm 0,6 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em $t=4 \text{ h}$ para $40 \pm 5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ em $t=6 \text{ h}$) aumentando substancialmente a partir desse tempo. Nota-se contudo uma tendência de estabilização no final da experiência. Verifica-se ainda que a partir das 4 horas de experiência o valor de concentração de saída é superior ao VLE, não fazendo sentido a partir desse ponto continuar com o tratamento.

Nas tubagens de saída do reator notou-se uma maior presença de pó de cortiça, sugerindo que o aumento da velocidade de agitação levou a uma maior degradação da cortiça, podendo este facto explicar os resultados e o rápido aumento da concentração de saída a partir das 4 horas de experiência. Por outro lado, ao contrário do que acontecia com a agitação mais baixa, não havia uma camada de cortiça no topo do reator, junto à rede. Este facto deve-se à melhor agitação da cortiça mas também sugere que a camada que se formava com a agitação mais baixa atuava como uma espécie de “filtro” nos seus interstícios aumentando a quantidade sorvida da cortiça.

Foi calculada também a quantidade sorvida ao longo do tempo, representada na Figura 16.

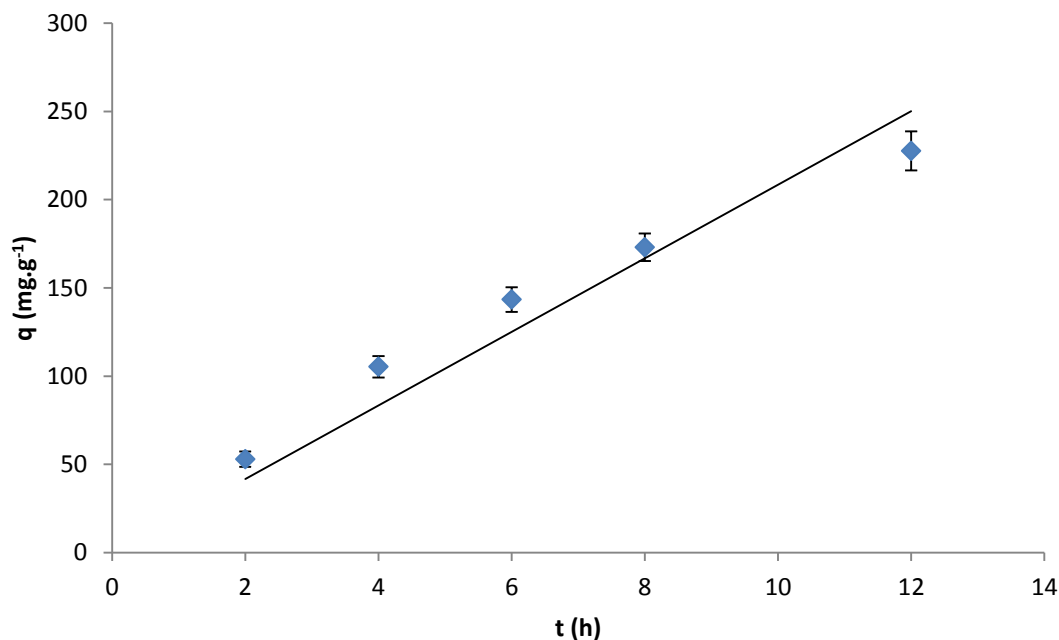


Figura 16 – Quantidade sorvida na cortiça na experiência 4.

Fez-se um ajuste linear à quantidade sorvida na cortiça nesta experiência e obteve-se a curva $q = 20,85 \cdot t$ (onde q é a quantidade sorvida, mg.g^{-1} e t é o tempo, h) com $r^2 = 0,915$. Pode-se ainda referir que às 4 horas de experiência (valor medido no tempo anterior ao VLE ter sido ultrapassado) a quantidade sorvida na cortiça era de $105 \pm 7 \text{ mg.g}^{-1}$ e no final da experiência, às 12 horas, este valor era de $228 \pm 12 \text{ mg.g}^{-1}$.

O pH manteve-se constante, nas correntes de entrada e de saída, durante o tempo da experiência, com $\text{pH} = 2,00 \pm 0,05$.

4. CONCLUSÃO

Foi feita uma caracterização de um efluente real da indústria de refinação de óleos vegetais derivados e equiparados para alimentação, com determinação do pH, concentração de O&G, carência química de oxigénio (CQO), condutividade, carbono orgânico total (COT), e alguns aniões e catiões. Estudou-se o efeito da força iónica na sorção dos O&G do efluente real e concluiu-se que a força iónica não afeta significativamente a capacidade de sorção.

Com o efluente sintético fez-se um estudo da isotérmica de equilíbrio e da cinética de sorção e ainda seis experiências no reator perfeitamente agitado, incluindo duas experiências sem cortiça.

A isotérmica de equilíbrio obtida pôde ser definida pelo modelo linear ($q_M = K_p \cdot C_M$) e pelo modelo de Freundlich ($q_M = K_F \cdot C_M^{1/n}$). Para o modelo linear obteve-se um $K_p = 6,5 \pm 0,3 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$ e para o de Freundlich um $K_F = 6 \pm 3 \text{ mg}^{(1-1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$ e $n = 1,0 \pm 0,1$. Obteve-se ainda um valor máximo de remoção para a dosagem de $2,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de $92 \pm 5\%$.

A cinética de sorção foi ajustada a dois modelos, o de pseudo-segunda-ordem e o modelo de transferência de massa. O modelo de pseudo-segunda-ordem foi definido com $k = 0,07 \pm 0,02 \text{ g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, enquanto o modelo de transferência de massa foi por $\tau_f = 2193 \pm 331 \text{ s}$ e $K_f = (3,6 \pm 0,6) \times 10^{-3} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$. A capacidade máxima de remoção da cinética de sorção realizada com uma dosagem de cortiça de $3,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ foi cerca de $96 \pm 1\%$. Dos dois modelos, o de pseudo-segunda-ordem foi o que ajustou melhor graficamente.

Acerca das experiências realizadas no reator perfeitamente agitado obteve-se um tempo de residência real de cerca de $2,91 \pm 0,09 \text{ h}$ e um valor teórico de $2,5 \text{ h}$. Como estes tempos não são muito distintos concluiu-se que o reator permanece bem agitado.

Pode-se ainda concluir que as melhores condições estudadas para a sorção de óleo em cortiça foram: $pH = 2$, $m_{\text{cortiça}} = 5,1 \text{ g}$ (dosagem de $3,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) e $v = 250 \text{ rpm}$, com as condições operatórias $Q = 10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$ e a solução preparada com $0,2\text{M}$ de NaCl, 60% de sabão e 40% de óleo. Estas condições levaram à obtenção de uma concentração à saída de apenas $14 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ às 8 horas de experiência (hora a partir da qual a concentração final ultrapassa o valor limite de emissão (VLE) de $15 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

A capacidade de sorção da cortiça foi também calculada para esta experiência, conseguindo-se um bom ajuste linear com a equação $q \text{ (mg.g}^{-1}\text{)} = 21,73.t \text{ (h)}$ e obtendo-se uma capacidade de sorção, ao fim de 8 horas de experiência, de $192 \pm 8 \text{ mg.g}^{-1}$.

Outras experiências foram realizadas contudo os resultados não foram tão satisfatórios. A última experiência foi realizada com uma velocidade de agitação superior para verificar se a variação deste parâmetro influenciaria o processo. Nesta última experiência houve um aumento súbito da concentração de saída a partir das 4 horas, passando a concentração de $3,3 \pm 0,7 \text{ mg.L}^{-1}$ às 4 horas de experiência para $40 \pm 6 \text{ mg.L}^{-1}$ às 6 horas de experiência, fazendo também com que o valor ultrapassasse o VLE. Concluiu-se que os resultados podem ser explicados por uma desagregação da cortiça devido à velocidade de agitação demasiado elevada ou à não existência de uma camada de cortiça no topo do reator como se verificou nas outras experiências.

Os grânulos de cortiça mostraram ser um bom sorvente no tratamento de água poluída com O&G, usando um reator contínuo e perfeitamente agitado.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros podem-se fornecer algumas sugestões como o estudo do efeito do caudal/tempo de residência e/ou da temperatura. Fazer experiências no reator perfeitamente agitado com outras velocidades de agitação, nomeadamente intermédias às utilizadas neste estudo.

A experimentação do processo em RPA com efluente real, proveniente da refinaria, também será importante para verificar se as condições de sorção são as mesmas, ou se há alterações relativamente ao efluente sintético.

Podem ainda ser feitas mais experiências com variação da dosagem de cortiça de forma a delimitar uma gama de dosagens ótimas ou uma só dosagem ótima, dependendo dos resultados obtidos.

Apesar de já estudada em sistema fechado e determinado um pH ótimo de 2, a variação do pH poderá ser também um fator importante a estudar no RPA.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

(1998). Decreto-Lei nº 236/98. DIÁRIO DA REPÚBLICA - I SÉRIE-A, Ministério do Ambiente. **176**: 3676-3722.

Abenojar, J., A. Q. Barbosa, Y. Ballesteros, J. C. Real, L. F. M. Silva and M. A. Martínez (2013). "Effect of surface treatments on natural cork: surface energy, adhesion, and acoustic insulation." *Wood Science and Technology* **48**(1): 207-224.

Alves, L., S. Silva, P. Correia and G. Rocha (2012). HIDROCORK - Utilização de resíduos ou subprodutos da cortiça para a eliminação de gorduras e hidrocarbonetos de águas, Amorim Revestimentos, S.A.; FEUP - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto.

Alves, M., A. P. Pereira and M. Mota (2005) Digestão anaeróbia de gorduras: problemas e soluções, Universidade do Minho, Braga.

APHA (2001). 5520 Oil and Grease. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. A. W. W. A. American Public Health Association, Water Environment Federation.

Benito, J. M., A. Cambiella, A. Lobo, G. Gutiérrez, J. Coca and C. Pazos (2009). "Formulation, characterization and treatment of metalworking oil-in-water emulsions." *Clean Technologies and Environmental Policy* **12**(1): 31-41.

Caetano, M. (2010-2012). "Cortiça." 2014, from http://www.ctb.com.pt/?page_id=894.

Decloux, M., M.-L. Lameloise, A. Brocard, E. Bisson, M. Parmentier and A. Spiraers (2007). "Treatment of acidic wastewater arising from the refining of vegetable oil by crossflow microfiltration at very low transmembrane pressure." *Process Biochemistry* **42**(4): 693-699.

Devi, M. G., Z. S. S. Al-Hashmi and G. C. Sekhar (2012). "Treatment of vegetable oil mill effluent using crab shell chitosan as adsorbent." *International Journal of Environmental Science and Technology* **9**(4): 713-718.

Ellison, S. L. R. and A. Williams (2012) Eurachem/CITAC guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, from <http://www.citac.cc/QUAM2000-1.pdf>.

Fiol, N., I. Villaescusa, M. Martínez, N. Miralles, J. Poch and J. Serarols (2003). "Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents." *Environmental Chemistry Letters* **1**(2): 135-139.

- Freundlich, H. (1907). "Ueber die adsorption in Loesungen." *Zeitschrift Für Physikalische Chemie* **57**: 385-470.
- Ho, Y. S. and G. McKay (1999). "Pseudo-second order model for sorption processes." *Process Biochemistry* **34**(5): 451-465.
- Ibrahim, S., H.-M. Ang and S. Wang (2009). "Removal of emulsified food and mineral oils from wastewater using surfactant modified barley straw." *Bioresource Technology* **100**(23): 5744-5749.
- Ibrahim, S., S. Wang and H. M. Ang (2009). "Removal of emulsified oil from oily wastewater using agricultural waste barley straw." *Biochemical Engineering Journal* **49**(1): 78-83.
- Inagaki, M., A. Kawahara, Y. Nishi and N. Iwashita (2002). "Heavy oil sorption and recovery by using carbon fiber felts." *Carbon* **40**(9): 1487-1492.
- Isolamentos, U. A. (2009). "CORKSORB sustainable absorbentes." 2014, from <http://www.corksorb.com/index.php>.
- Kundu, P. and I. M. Mishra (2013). "Removal of emulsified oil from oily wastewater (oil-in-water emulsion) using packed bed of polymeric resin beads." *Separation and Purification Technology* **118**(0): 519-529.
- Langmuir, I. (1918). "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *Journal of the American Chemical Society* **40**(9): 1361-1403.
- Patterson, J. W. (1985). Oil and Grease. Industrial Wastewater Treatment Technology, Butterworth Publishers.
- Pintor, A. M. A., C. I. A. Ferreira, J. C. Pereira, P. Correia, S. P. Silva, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho and R. A. R. Boaventura (2012). "Use of cork powder and granules for the adsorption of pollutants: A review." *Water Research* **46**(10): 3152-3166.
- Pintor, A. M. A., A. M. Silvestre-Albero, C. I. A. Ferreira, J. P. C. Pereira, V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho, F. Rodríguez-Reinoso and R. A. R. Boaventura (2013). "Textural and surface characterization of cork-based sorbents for the removal of oil from water." *Industrial and Engineering Chemistry Research* **52**(46): 16427-16435.
- Rhee, C. H., P. C. Martyn and J. G. Kremer (1989) Removal of oil and grease in oil processing wastewaters.
- Rives, J., I. Fernandez-Rodriguez, X. Gabarrell and J. Rieradevall (2011). "Environmental analysis of cork granulate production in Catalonia -Northern Spain." *Resources, Conservation and Recycling* **58**(0): 132-142.

Sawyer, C., P. McCarty and G. Parkin (2003). Chemistry for Environmental Engineering and Science, McGraw-Hill Education.

Srinivasan, A. and T. Viraraghavan (2008). "Removal of oil by walnut shell media." *Bioresource Technology* **99**(17): 8217-8220.

Srinivasan, A. and T. Viraraghavan (2013). "Oil removal in a biosorption column using immobilized *M. rouxii* biomass." *Desalination and Water Treatment* **52**(16-18): 3085-3095.

Un, U. T., A. S. Koparal and U. B. Ogutveren (2009). "Electrocoagulation of vegetable oil refinery wastewater using aluminum electrodes." *Journal of Environmental Management* **90**(1): 428-433.

Villaescusa, I., N. Fiol, J. Poch, A. Bianchi and C. Bazzicalupi (2010). "Mechanism of paracetamol removal by vegetable wastes: The contribution of p-p interactions, hydrogen bonding and hydrophobic effect." *Desalination* **270**(13): 135-142.

Wahi, R., L. A. Chuah, T. S. Y. Choong, Z. Ngaini and M. M. Nourouzi (2013). "Oil removal from aqueous state by natural fibrous sorbent: An overview." *Separation and Purification Technology* **113**(0): 51-63.

Wang, D., T. Silbaugh, R. Pfeffer and Y. S. Lin (2009). "Removal of emulsified oil from water by inverse fluidization of hydrophobic aerogels." *Powder Technology* **203**(2): 298-309.

Zhou, Y.-B., X.-Y. Tang, X.-M. Hu, S. Fritschi and J. Lu (2008). "Emulsified oily wastewater treatment using a hybrid-modified resin and activated carbon system." *Separation and Purification Technology* **63**(2): 400-406.

Zouboulis, A. I. and A. Avranas (2000). "Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **172**(13): 153-161.